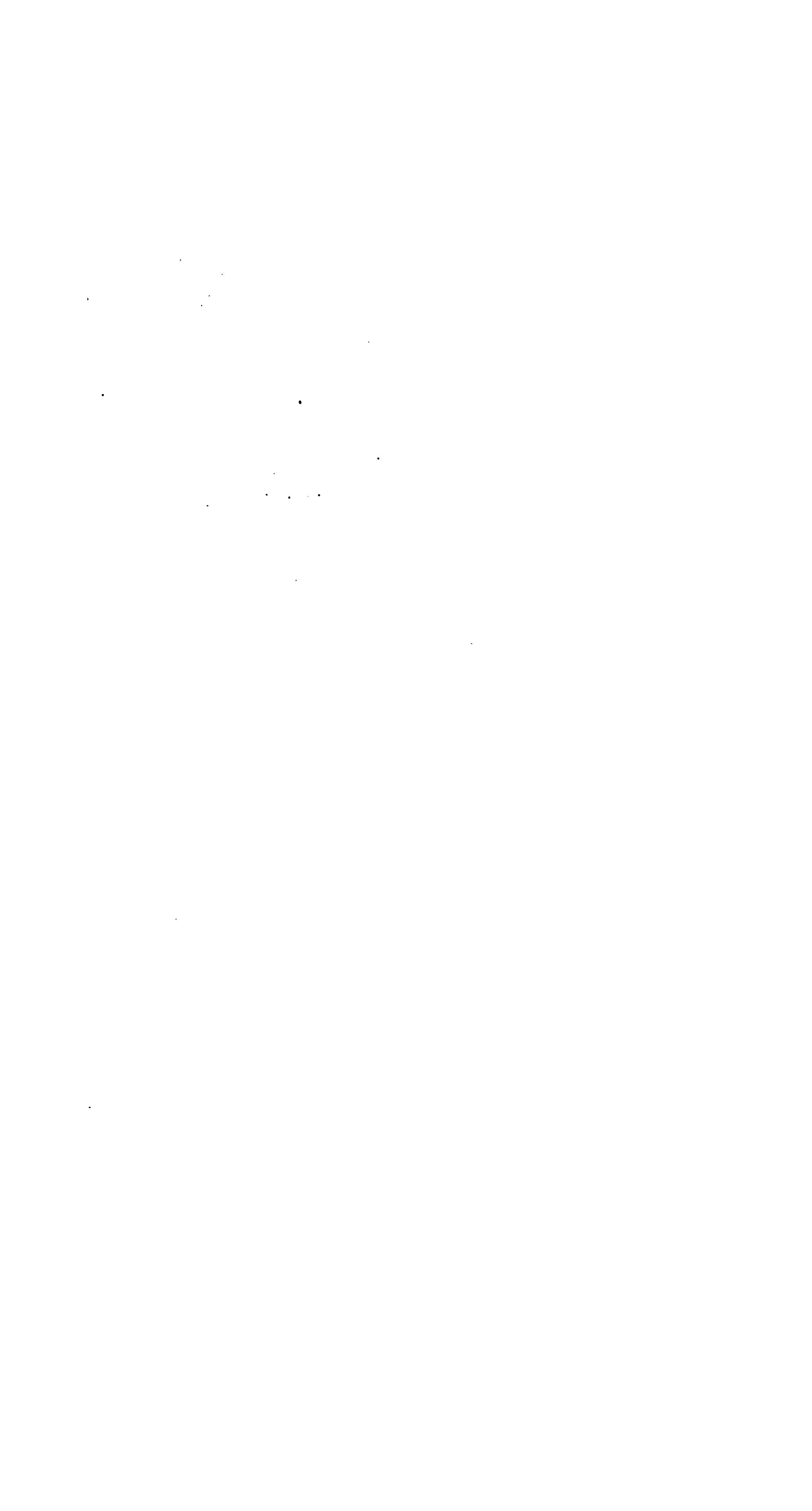
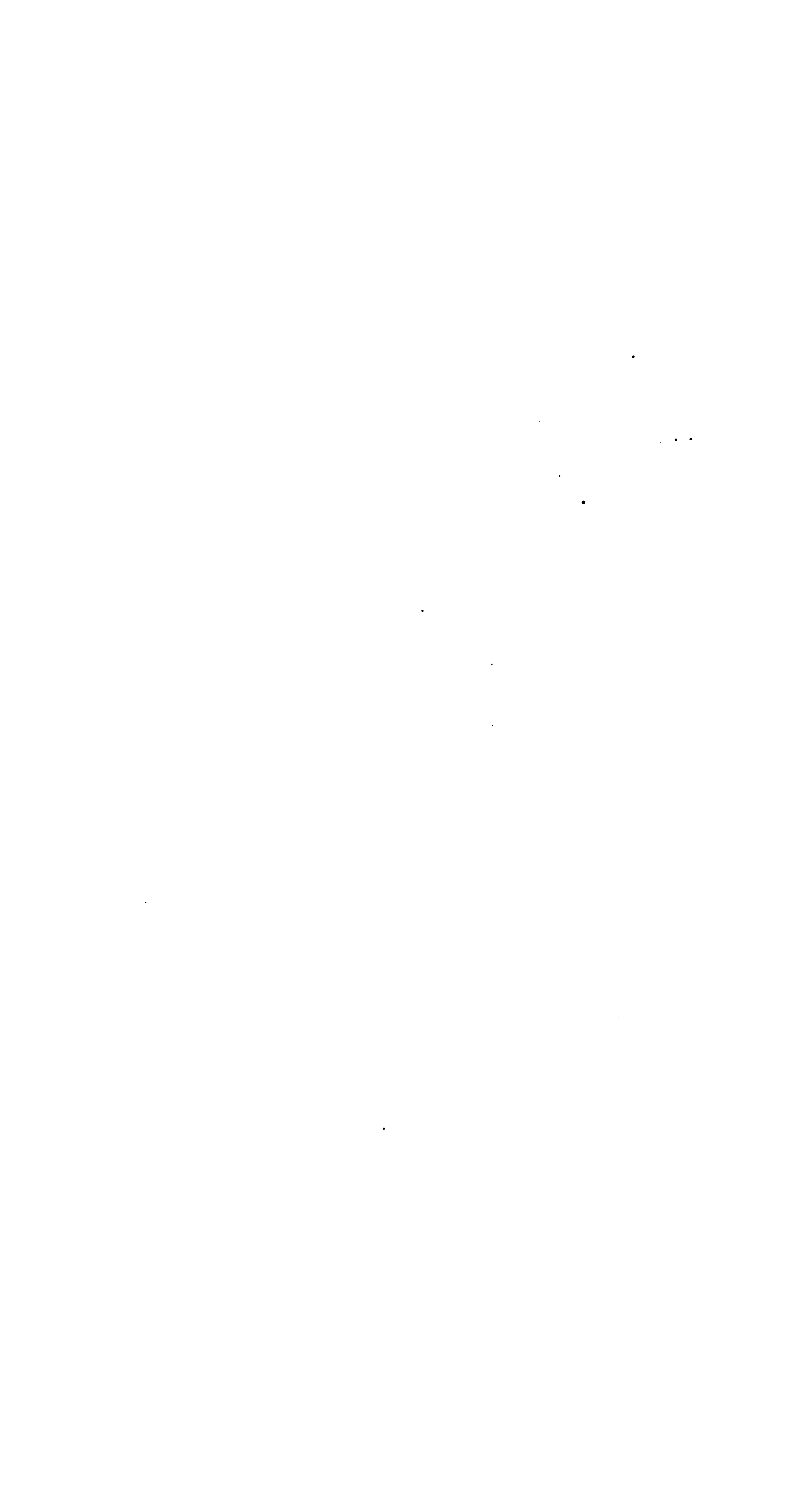










Zeitschrift

für

Anorganische Chemie.

Begründet von **Gerhard Krüss.**

Unter Mitwirkung von

M. Berthelot-Paris, C. W. Blomstrand-Lund, B. Brauner-Prag, F. W. Clarke-Washington, A. Classen-Aachen, P. T. Cleve-Upsala, A. Cossa-Turin, W. Crookes-London, A. Ditte-Paris, W. Gibbs-Newport, W. Hempel-Dresden, J. H. van't Hoff-Amsterdam, S. M. Jörgensen-Kopenhagen, K. Kraut-Hannover, G. Lunge-Zürich, J. W. Mallet-Virginia, D. Mendelejeff-St. Petersburg, V. Meyer-Heidelberg, L. Mond-London, L. F. Nilson-Stockholm, A. Piccini-Florenz, H. E. Roscoe-London, K. Seubert-Hannover, W. Spring-Lüttich, T. E. Thorpe-London, Cl. Winkler-Freiberg und anderen Fachgenossen

sowie mit besonderer Unterstützung von

W. Nernst

o. Professor an der Universität Göttingen
Direktor des Instituts f. physikalische Chemie u. Elektrochemie

herausgegeben von

Richard Lorenz

Privatdozent der Chemie in Göttingen.

Zehnter Band.

Hamburg und Leipzig.

Verlag von Leopold Voss.

1895.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Seite

Literatur.

Neubestimmung des Atomgewichtes von Zink.

I. Teil.

Analyse von Zinkbromid.[1]

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und ELLIOT FOLGER ROGERS.[2]

Mit 4 Figuren im Text.

Einleitung.

In einer früheren Abhandlung[3] über die Einschliefsung von Gasen durch Metalloxyde haben wir gezeigt, dafs Zinkoxyd, ebenso wie Kupfer- und Magnesiumoxyd, die Fähigkeit besitzt ziemlich bedeutende Mengen von Sauerstoff und Stickstoff, selbst bei hohen Temperaturen, zurückzuhalten. Es liegt infolgedessen auf der Hand, dafs alle Atomgewichtsbestimmungen vom Zink, welche auf Überführung des Metalls in das Oxyd durch Erhitzen des Nitrates beruhen, an einem konstanten Fehler leiden, durch welchen das Atomgewicht kleiner wird, als es in der That ist. Von diesem Standpunkt aus dürfte es nun von grofser Wichtigkeit sein, alle Untersuchungen über das Atomgewicht des Zinks einer Revision zu unterziehen, um beurteilen zu können, in wie weit der in Frage kommende Fehler den angenommenen Wert beeinflufst hat.

Überblicken wir in chronologischer Reihenfolge[4] die über dieses Thema vorliegenden Arbeiten:

1811	BERZELIUS, *Pogg. Ann.* **8**, 126, 134.	65.57
1811	GAY-LUSSAC, *Mem. d'arceuil* **2**, 174.	65.55
1814	WOLLASTON, *Phil. Trans.* **104**, 21.	65.57
1841	JAQUELAIN, *L'institute* **405**, 330.	62.67
1842	JAQUELAIN, *Compt. rend.* **14**, 636 und *Ann. Chim. Phys.* (3) **7**, 203.	66.24

[1] Ein Teil der folgenden Abhandlung wurde 1894 von E. F. ROGERS der „Faculty of Arts and Sciences" der Harvard Universität zur Erlangung des Doktorgrades vorgelegt. Gleichzeitig in *Proc. Amer. Acad.* veröffentlicht.

[2] Ins Deutsche übertragen von EDMUND THIELE, München.

[3] *Proc. Amer. Acad.* **28**, 200. *Diese Zeitschr.* **6**, 80 R.

[4] Gute Unterstützung bei Aufstellung dieser Liste fanden wir in den Werken von CLARKE, MEYER und SEUBERT, OSTWALD u. a. Die Resultate wurden umgerechnet mit Zugrundelegung der allgemein angenommenen Atomgewichte: O = 16, C = 12.002, Cl = 35.456, Ag = 107.93, H = 1.0075.

1844	FAVRE. *Ann. Chim. Phys.* (3) **10**. 163.	65.99
1844	ERDMANN. *Berz. Jahresber.* (1844) 132 und *Pogg. Ann.* **62**. 612.	65.05
1883	PELOUZE. *Pelouze und Fremy. Chem. Generale.* S. 55.	65.07
1883	BAUBIGNY. *Compt. rend.* **97**. 906.	65.41
1883	MARIGNAC. *Arch. sc. phys. nat. Genève* (3) **10**. 5. 193.	65.30
1885	VAN DER PLAATS. *Compt. rend.* **100**. 55.	—
1887	REYNOLDS u. RAMSAY. *Journ. Chem. Soc.* (1887) 854.	65.67
1888	MORSE und BURTON. *Amer. Chem. Journ.* **10**. 311.	65.27
1889	GLADSTONE und HIBBERT. *Journ. Chem. Soc.* **55**. 443.	65.44

Zu diesen verschiedenen Zahlen führten folgende Methoden:

1. Überführung einer gewogenen Menge metallischen Zinks in das Oxyd (BERZELIUS. JACQUELAIN, ERDMANN. MORSE und BURTON).

2. Bestimmung des von metallischem Zink aus Säuren freigemachten Wasserstoffes. durch Messung oder Verbrennung desselben (JACQUELAIN. FAVRE. VAN DER PLAATS. REYNOLDS und RAMSAY).

3. Überführung eines Zinksalzes in Zinkoxyd durch Erhitzen (FAVRE: Zinkoxalat: PELOUZE: Zinklaktat: BAUBIGNY: Zinksulfat).

4. Bestimmung des elektrolytischen Äquivalents vom Zink (GLADSTONE und HIBBERT).

5. Analyse von Zinkhaloidsalzen (MARIGNAC).

Die Arbeit von MORSE und BURTON steht so weit über den früheren Bestimmungen nach der ersten Methode. dafs die anderen wohl vernachlässigt werden können. Die Möglichkeit anderer Fehlerquellen. so die Aufnahme fremder Substanzen aus dem bei der Destillation des Zinks benutzten Glase. kann ganz bei Seite gelassen werden gegenüber dem grofsen Fehler. welcher durch den Einschlufs von Sauerstoff und Stickstoff durch das Zinkoxyd hervorgerufen wird. Da indes dieser Fehler abhängt von der physikalischen Beschaffenheit des Zinkoxyds. so ist es kaum möglich eine genaue Korrektur anzubringen. wenn nicht die Menge des Gases in dem nach verschiedenen Bedingungen erhaltenen Zinkoxyd direkt bestimmt wird. Nach unseren Untersuchungen[1] enthält 1 g Zinkoxyd. dargestellt durch Glühen des Nitrates. gewöhnlich 0.00057 g absorbiertes Gas: hiernach würde sich der von MORSE und BURTON erhaltene Wert auf 65.458 berechnen anstatt 65.269.

Von den nach der zweiten Methode erhaltenen Zahlen sind die

[1] *Amer. Acad. Proc.* **28**. 290.

von FAVRE und JACQUELAIN ohne weiteres zu verwerfen. In VAN DER PLAATS Arbeit mufs sich ein Fehler eingeschlichen haben, denn es ist nicht recht begreiflich, wie 6.6725 g Zink nur 1.1424 l Wasserstoff geben. Die Untersuchung von REYNOLDS und RAMSAY ist bedeutend sorgfältiger und detaillierter ausgeführt, aber die Resultate weichen stark voneinander ab. Der von sehr reinem Zink entwickelte Wasserstoff wurde unter Beobachtung vieler Vorsichtsmafsregeln gemessen, aber nach Verwerfung von 34 Bestimmungen gaben 11 weitere den Wert 65.24, während als Mittel aus 5 anderen Bestimmungen 65.47 gefunden wurde. Seit der Veröffentlichung dieser Arbeit haben eine Reihe von Untersuchungen gezeigt, dafs das spez. Gewicht des Wasserstoffes höher ist, als zu jener Zeit angenommen wurde. Wenn 1 l des Gases 0.09001 g [1] wiegt, und das Atomgewicht des Wasserstoffes 1.0075 ($O = 16.000$) beträgt, ergiebt sich aus den endgültigen Bestimmungen von REYNOLDS und RAMSAY als Atomgewicht des Zinks 65.67.

Die beiden älteren Zahlen, nach der dritten Methode erhalten, brauchen nicht weiter berücksichtigt zu werden.. BAUBIGNYS Untersuchung über das Glühen von Zinksulfat ist von Interesse, aber unvollständig. Es mag darauf hingewiesen werden, dafs der für Kupfer nach dieser Methode erhaltene Wert [2] etwas zu niedrig war, was wohl seine Ursache in dem Einschlufs von Schwefelsäure durch das Kupfersulfat hatte. Da hier ähnliche Bedingungen vorliegen, ist es nicht unmöglich, dafs ein gleicher Fehler zu berichtigen ist; doch würde er hier wahrscheinlich ausgeglichen werden durch die Einschliefsung von Schwefeltrioxyd durch das Zinkoxyd. In einer Reihe von Versuchen, die im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, erhitzte man reines Zinkoxyd, dargestellt aus dem Karbonat (siehe Seite 6 und 7), in einer oxydierenden Atmosphäre bei einer Temperatur, die über dem Schmelzpunkt des Goldes lag,[3] bis zu konstantem Gewicht. Es wurde dann in reiner, ohne Rückstand verdampfender Schwefelsäure gelöst, und sehr allmählich auf dieselbe hohe Temperatur gebracht. In keinem Falle konnte das Sulfat vollkommen zersetzt und die Schwefelsäure völlig entfernt werden. Drei Beispiele mögen angeführt sein:

---

[1] RAYLEIGH u. A.

[2] RICHARDS, *Diese Zeitschr.* 1, 189.

[3] 4 g reines Gold schmolzen in 15 Minuten, gerechnet vom Zeitpunkt des Anfanges von dem Erhitzen des Tiegels.

Gewicht des Zinkoxyds vor Behandlung mit H_2SO_4	Gewicht des Zinkoxyds nach Behandlung mit H_2SO_4	Zunahme
1.03009	1.03032	0.00023
0.80243	0.80265	0.00022
1.03447	1.03473	0.00026
	Durchschnitt für 1 g ZnO	0.00025

Gladstone und Hibbert schlugen Silber in einer Zelle nieder, während in einer anderen Zelle durch denselben Strom Zink von einer amalgamierten Platte aufgelöst wurde. So interessant dieser Versuch ist, so dürfte doch nach den Untersuchungen von Vanni[1] und anderen bei der Möglichkeit von Nebenreaktionen die strikte Anwendung des Faradayschen Gesetzes zur Bestimmung von Atomgewichten nur von äufserst zweifelhaftem Wert erscheinen. Es ist zu erwarten, dafs die angewandte Methode ein zu hohes Atomgewicht ergiebt.

Marignacs Arbeit über Zinkchlorid, und das Doppelchlorid von Zink und Kalium ist weniger befriedigend als seine anderen Untersuchungen über Halogenverbindungen der Metalle; sie braucht hier nicht weiter berührt zu werden.

Aus dem vorstehenden ergiebt sich, dafs die drei wenigst unsicheren Bestimmungen jedoch wahrscheinlich alle mit gröfseren oder geringeren Fehlern behaftet sind: die Arbeit von Morse und Burton, welche zu niedrigere Werte zeigt, die von Gladstone und Hibbert, bei welcher der Fehler die Werte erhöht, die von Baubigny, bei welcher sich zwei Fehler aufzuheben bestrebt sind. Wir können demnach nur erwarten, dafs das Atomgewicht des Zinks ungefähr 65.4 ist.

Es erschien nun sehr wünschenswert, eine Reihe von Bestimmungen zu erhalten, die ganz unabhängig von den vorstehend beschriebenen wären; aus diesem Grunde wurde als Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung das Zinkbromid gewählt. Besondere Vorzüge bietet diese Verbindung durch die Möglichkeit einer schnellen und genauen Analyse, ferner würde es wertvoll sein, durch die Bestimmung des Verhältnisses $2Ag : ZnBr_2$ das Zink in eine Reihe mit Elementen zu stellen, deren Atomgewichte von Stas und

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 882.

anderen mit grofser Genauigkeit durch die Analyse der Bromide bestimmt wurden.

Wagen und Gewichte.

Bei den vorläufigen Analysen wurde eine langarmige Beckersche Wage mit sehr sorgfältig geprüften platinierten Messinggewichten benutzt. Für die Schlufsanalysen diente die ausgezeichnete Troemmersche Wage, welche schon bei den Untersuchungen über Kupfer, dann bei denen über Baryum und Strontium vorzügliche Dienste geleistet hatte. Ebenso waren die Gewichte die gleichen, wie bei den genannten Untersuchungen. Sie wurden bei Beginn und bei Schlufs der Untersuchung untereinander verglichen. Bei allen Wägungen dienten als Tara ungefähr gleiche Gefäfse als diejenigen, welche gewogen wurden. Alle Wägungen wurden nach der bekannten Formel[1] auf den leeren Raum reduziert.

Das spezifische Gewicht des Zinkbromids.

Im Laufe der letzten Atomgewichtsuntersuchungen ergab es sich, dafs viele der für richtig gehaltenen spezifischen Gewichte von hygroskopischen Substanzen mit Fehlern behaftet waren. So erschien es ratsam, das spezifische Gewicht des Zinkbromids, eine Konstante, welche bei der Reduktion der Gewichte auf den leeren Raum von Einflufs ist, von neuem zu bestimmen.

Reines Zinkbromid wurde längere Zeit bei 200° getrocknet, dann geschmolzen und kurze Zeit auf 300° erhitzt. Das Pyknometer, in welchem diese Operation vorgenommen wurde, liefs man verstopft in einem Exsiccator abkühlen. Sorgfältig getrocknetes Toluol vom spezifischen Gewicht 0.8646 bei 20°, auf Wasser von 4° bezogen, diente als zu verdrängende Flüssigkeit. Toluol eignet sich für diesen Zweck besonders, da nur wenige anorganische Substanzen in ihm löslich sind, und weil seine Flüchtigkeit nicht so grofs ist, dafs bedeutende Fehler beim Wägen entstehen könnten, während es doch ein gutes und schnelles äufserliches Trocknen des Apparates erlaubt. Die erste Probe Zinkbromid war aus gewöhnlichem reinen Zink und sehr reiner Bromwasserstoffsäure dargestellt, und in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd destilliert. Die zweite Probe wurde aus reinstem elektrolytischen Zink und reinstem Brom erhalten. Beide Proben lösten sich vollkommen klar in Wasser, nachdem das

---

[1] *Amer. Acad. Proc.* **30**, 372. *Diese Zeitschr.* **8**, 256.

Toluol bei Beendigung des Versuches auf dem Wasserbad entfernt war. Das abgegossene Toluol hinterliefs beim Verdampfen auf dem Wasserbad nur eine Spur Rückstand, der in Wasser unlöslich war. Das Wasser, welches von diesem Rückstand dekantiert wurde, gab mit Silbernitrat keine Spur von Niederschlag, Zinkbromid ist also in Toluol unlöslich. Die Volumzunahme der Flüssigkeit beträgt für jeden Grad 0.001 ihres scheinbaren Volumens, und die kleine diesbezügliche Korrektur ist unten mit in Rechnung gezogen.

Spezifisches Gewicht des Zinkbromids.

Nr. der Analyse	Gewicht des $ZnBr_2$	Temperatur	Gewicht des verdrängten Toluols	Gewicht des Wassers von 4° entspr. dem Toluol	Spez. Gewicht von $ZnBr_2$ bei 20°
1	3.8856	19.8°	0.7960	0.9206	4.220
2	11.2394	20.3°	2.303	2.664	4.218
				Mittel:	4.219

Der Wert 4.22 ist bei allen folgenden Untersuchungen in Berechnung gezogen.

Es wird von Interesse sein, hier auch die spezifischen Gewichte der früher untersuchten Salze zusammenzustellen.

Spezifische Gewichte bezogen auf Wasser von 4°.

Substanzen	Alter Wert	Frühere Beobachter	Neuer Wert	Temperatur
$BaCl_2$ (wasserfrei)	3.85	QUINCKE FAVRE und VOLSON SCHRÖDER	3.86	24°
$BaBr_2$	4.23	SCHIFF	4.79	24°
$SrBr_2$	3.96	BÖDEKER	4.22	24°
$ZnBr_2$	3.64	BÖDEKER	4.22	20°
$BaCl_2.2H_2O$ (krystallisiert)	3.05	JOULE und PLAYFAIR SCHIFF SCHRÖDER	3.10	24°

Orientierungsanalysen von Zinkbromid.

Darstellung des Zinkoxyds. Das für die erste Versuchsreihe dienende Zinkbromid wurde erhalten durch Einwirkung von

reiner Bromwasserstoffsäure auf reines Zinkoxyd. Zur Darstellung des Zinkoxyds wurde reines, käufliches Zink in reiner verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mehrere Wochen lang mit einem Überschufs von Metall stehen gelassen. Die filtrierte Lösung wurde mit Schwefelsäure angesäuert, erwärmt und gut gewaschener Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis eine beträchtliche Masse eines rein weifsen Niederschlages gebildet war. Das stark riechende Filtrat, jetzt von allen Spuren der gewöhnlichen metallischen Verunreinigungen befreit, wurde mit Chlorwasser behandelt, um eventuell vorhandenes Eisen zu oxydieren, und fraktioniert mit reiner Soda gefällt. Die hierbei erhaltenen ersten Anteile, welche Spuren von Eisen und Mangan enthielten, liefs man beiseite. Nach starkem Waschen wurde die zweite Fällung, welche die gröfste Menge des Zinks enthielt, in reiner Salpetersäure gelöst, unter Anwendung eines Überschusses von Zinkkarbonat. Nach Filtration, Zufügen von etwas Ammoniumkarbonat und nochmaliger Filtration wurde der gröfste Teil des vorhandenen Zinks mit Ammoniumkarbonat gefällt. Nach äufserst sorgfältigem Waschen wurde dann das basische Zinkkarbonat in einem doppelten Platintiegel durch Erhitzen mit einer Spiritusflamme in das Oxyd übergeführt. Das so erhaltene Oxyd wurde wiederholt mit Wasser gewaschen, denn oft werden Verunreinigungen, die ein feuchter Niederschlag zurückhält, leichter ausgewaschen, wenn der Niederschlag zersetzt oder durch die Hitze verändert ist. Z. B. hat Artus[1] beobachtet, dafs bei quantitativen Fällungen des Zinks die eingeschlossene Soda leicht auf diese Weise entfernt werden kann. Das so dargestellte Zinkoxyd war fast weifs, mit einem schwachen Stich ins gelbliche; nach Lösung in Salpetersäure gab Silbernitrat nicht die geringste Trübung. Die Darstellungsmethode machte die Anwesenheit nicht flüchtiger Verunreinigungen fast unmöglich, denn das Zinkoxyd wurde ausgefällt aus einer nur Zink, Salpetersäure und Ammoniak enthaltenden Lösung.

Darstellung der Bromwasserstoffsäure. Dieselbe wurde erhalten durch Einwirkung von Brom auf Wasser bei Gegenwart von Phosphor. Das Brom wurde gereinigt nach der bekannten Methode von Stas,[2] durch Lösen in einer gesättigten Lösung von Kaliumbromid, in welcher Zinkoxyd suspendiert war, und Destillieren aus dieser Lösung nach längerem Stehen. Das so von Chlor

[1] Berzelius, *Jahresber.* 183, 132.
[2] *Mem. Acad. Belg.* 43 (II. Tl.), 90, 38.

und Jod befreite Brom wurde unter Wasser gesammelt und nochmals destilliert. Roter Phosphor wurde unter Wasser fein gepulvert und wiederholt mit Wasser gewaschen. Nach STAS wird hierdurch jede Spur von Chlor entfernt. Nach unseren Erfahrungen ist dies jedoch nicht immer der Fall, doch boten in diesem und anderen Fällen sowohl der qualitative Nachweis der Abwesenheit von Chlor, wie auch die quantitative Analyse einer Bromwasserstoffsäure, welche mit Hilfe von gut gewaschenem Phosphor dargestellt war, genügend Sicherheit für die Reinheit der Substanz. Man liefs nun unter Beobachtung der nötigen Vorsichtsmafsregeln den Phosphor auf Brom und Wasser in einem nur aus Glas bestehenden Apparat einwirken. Die so gebildete Säure wurde in fünf Fraktionen destilliert, von denen die erste fast nur aus Wasser und einer Spur Bromoform bestand. Nur die letzte Fraktion, welche ungefähr ein Drittel des angewandten Broms enthielt, wurde weiter verarbeitet, und zwar wurde diese nochmals destilliert, unter Verwerfung der ersten und letzten Anteile. Die so erhaltene Bromwasserstoffsäure wurde nun quantitativ untersucht mit Hilfe von reinem Silber, um die Abwesenheit von Chlor zu beweisen. Das Silber wurde äufserst sorgfältig dargestellt, gewogen und in Salpetersäure gelöst, der Niederschlag von Bromsilber in einem GOOCH-Tiegel gewogen und die Wägungen auf den leeren Raum reduziert. Die Resultate waren durchaus zufriedenstellend:

Analyse der Bromwasserstoffsäure.

Nr. der Analyse	Gewicht des Silbers g	Gewicht des Bromsilbers g	Prozentgehalt an Silber des Bromsilbers
3	1.86058	3.23884	57.446
4	1.72320	2.99983	57.443
		Mittel:	57.444
		STAS fand:	57.445

Darstellung des Zinkbromids. Für Analyse 5 und 6 wurde das Zinkbromid dargestellt durch einfaches Lösen des reinen Zinkoxydes in der oben beschriebenen reinen Bromwasserstoffsäure und Verdunsten in einem Platintiegel. Für Analyse 7 wurde so erhaltenes Zinkbromid in einer weiten Glasröhre in einem Strom von reinem trockenen Kohlendioxyd sublimiert. Für Analyse 9 diente auf gleiche Weise, ausschliefslich unter Anwendung von Glasgefäfsen erhaltenes, nicht

sublimiertes Bromid. Eine gröfsere Menge Bromid wurde dann dargestellt durch genaue Neutralisation des Zinkoxydes und Verdunsten in einem Platintiegel. Eine geringe Menge Zink wurde hinzugefügt, um eine Spur Platin, die sich durch die Anwesenheit von Spuren von Stickoxyden in dem Zinkoxyd gelöst hatte, zu fällen. Nach erfolgter Krystallisation wurde die Mutterlauge für Analyse 8 benutzt und die reinen weifsen Krystalle für die dritte Serie der Orientierungsanalysen angewandt (Analysen 10, 11, 12, 13).

Darstellung des Silbers. Dasselbe wurde dargestellt nach der früher in der Abhandlung über das Atomgewicht des Baryums[1] beschriebenen Methode. Reines Chlorsilber wurde mit Traubenzucker in alkalischer Lösung reduziert, gewaschen und das Metall vor dem Gebläse auf Holzkohle geschmolzen. Die so erhaltenen Stücke wurden in reiner Salpetersäure gelöst und elektrolytisch gefällt. Die schönen elektrolytischen Silberkrystalle wurden schnell in Schalen aus Zuckerkohle vor der Leuchtgasflamme geschmolzen und in einer reduzierenden Atmosphäre abgekühlt. Solches Silber ist sehr nahe so rein, wie das mit noch gröfserer Sorgfalt dargestellte Metall, welches bei den Schlufsversuchen benutzt wurde. Es enthält Beimengungen von 1—3 Teilen auf 100 000. Eine Lösung von Silbernitrat, aus welcher über 50 g reines Silber durch Elektrolyse gewonnen wurde, gab bei geeigneter Behandlung nur ein halbes Milligramm Baryumsulfat. Das Silber konnte also nicht mehr als zwei Teile Schwefel auf eine Million enthalten haben.

Darstellung der anderen Materialien. Die Salpetersäure wurde mehrfach destilliert und nur die letzten Teile des Destillates benutzt. Es braucht nicht erwähnt zu werden, dafs sie frei von Halogenen war. Die für analytische Zwecke dienende Schwefelsäure war mit grofser Sorgfalt destilliert. Die für die Exsiccatoren gebrauchte war mit etwas Ammoniumsulfat ausgekocht. Das bei den Orientierungsanalysen benutzte Wasser war zweimal mit Hilfe eines Zinnapparates destilliert. Das Kohlendioxyd war. um Chlor zu vermeiden, zuerst aus Natriumbikarbonat und Schwefelsäure, später aus verdünnter Salpetersäure und Marmor dargestellt. Stickstoff (gemischt mit Argon) wurde erhalten durch Leiten einer Mischung von Luft und Ammoniak über rotglühendes Kupfer und sorgfältiges Waschen der Gase.

---

[1] *Diese Zeitschr.* **3**, 463; **6**, 98.

Methode der Analyse. Die Notwendigkeit, jede Spur von Wasser aus der zu analysierenden Substanz zu entfernen, erforderte Maſsregeln, auf welche viel Zeit und Mühe verwendet wurde. Bei dem niedrigen Siedepunkt des Zinkbromids kann man dasselbe bequem in einer schwer schmelzbaren Glasröhre destillieren. Demgemäſs wurde bei den ersten weniger genauen Versuchen reines Zinkbromid in einer Röhre mit Kugeln destilliert, und diese zugeschmolzen, nachdem sie gefüllt waren. Um den Fehler zu vermeiden, welcher durch das Mehrgewicht der Kohlendioxydatmosphäre, in welcher die Destillation stattfand, bedingt sein würde, erhitzte man die Kugeln im Augenblick des Zuschmelzens auf 140°. Die Kugeln wurden gewogen, nachdem sie an beiden Enden mit der Feile geritzt waren, und das Gewicht des Glases nach dem Öffnen und Herauslösen des Zinkbromids bestimmt. Dann wurde das Brom in Bromsilber übergeführt, als solches gewogen und das Atomgewicht des Zinks aus dem Verhältnis Bromsilber zu Bromzink bestimmt. Die Resultate lagen zwischen 65.40 und 65.54 mit einem Mittel von 65.47. Doch ist es klar, daſs diese Methode die Möglichkeit zu vieler Fehler enthält, um durchaus befriedigende Resultate zu ergeben.

Es wurde daher die Methode angewandt, welche früher bei der Analyse des Strontiumbromids gute Resultate gegeben hatte.[1] Das reine umkrystallisierte oder sublimierte Zinkbromid wurde in einem Platinschiffchen längere Zeit in einer Atmosphäre von trockenem reinen Stickstoff, der mit Bromwasserstoff gemischt war, erhitzt. Die Einzelheiten sind in der Abhandlung über das Strontium angegeben. Auf diese Weise konnte alles Wasser entfernt werden, ohne Bildung einer Spur von Oxybromid. Zinkbromid, welches durch schnelles Erhitzen an der Luft teilweise in basisches Salz übergeführt war, konnte sogar durch Schmelzen in der Bromwasserstoffatmosphäre vollkommen in das normale Salz verwandelt werden. Die Gegenwart von Oxybromid ist leicht zu entdecken, wenn man das Bromid in viel Wasser löst. Immer zeigte das für die Analysen verwandte Salz absolut klare verdünnte Lösungen. Baryum und Strontiumbromid, in derselben Weise mit Bromwasserstoff behandelt, geben gegen Methylorange und Phenolphthaleïn vollkommen neutrale Lösungen. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daſs Zinkbromid, welches eine derartige Prüfung auf Alkaleszenz der Lösung nicht zuläſst, ebenso ganz neutrale Lösungen giebt.

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 264.

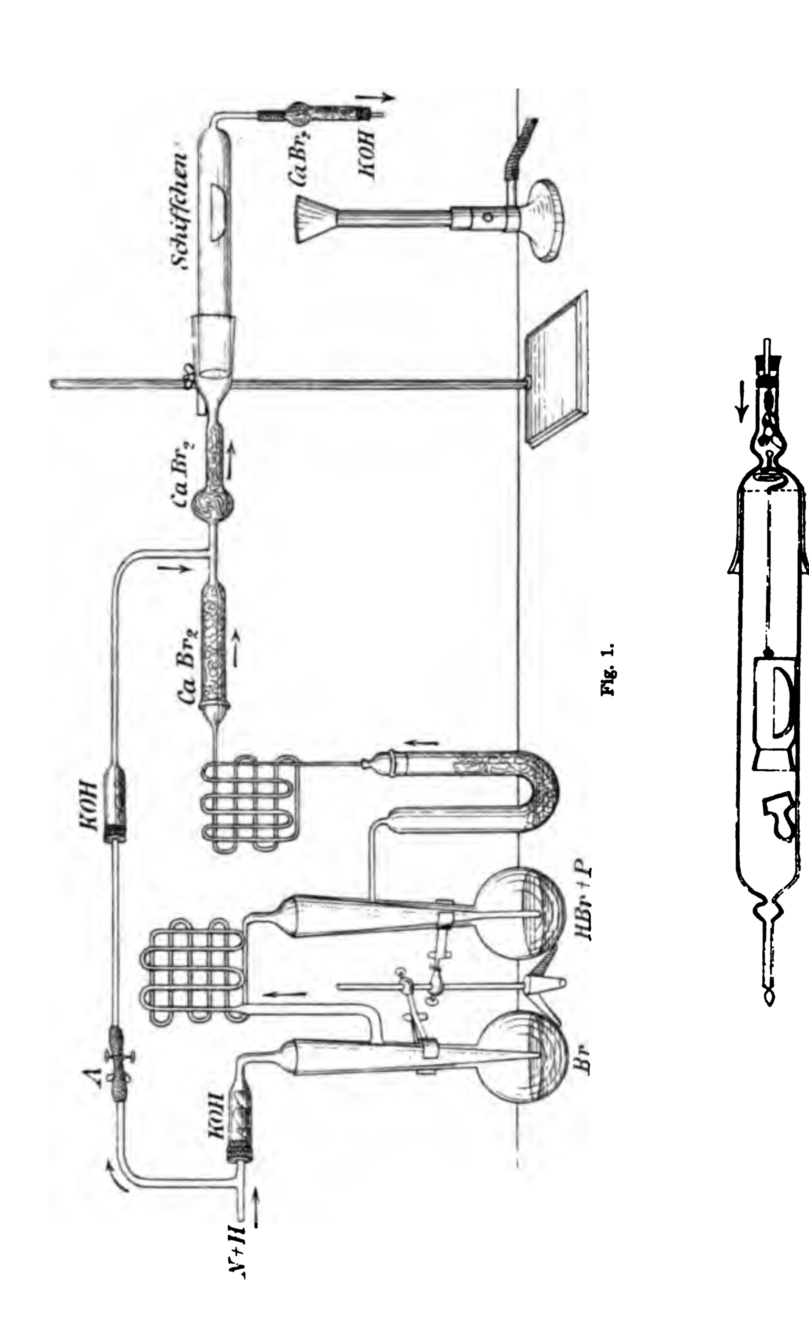


Fig. 1.

Fig. 2.

Der Apparat, welcher für die Schmelzung in Bromwasserstoff gebraucht wurde, ist in Fig. 1 skizziert. Im vorliegenden Falle konnte kein Wasserstoff dem Stickstoff beigemischt werden, da eine Reduktion des Zinkbromids zu befürchten war; indessen wurde niemals beobachtet, dafs das Platinschiffchen angegriffen war. Nachdem die Substanz einige Zeit in ruhigem Schmelzen gewesen war und gerade eben erstarrte, wurde das Schiffchen schnell in eine Wägeröhre übergeführt und diese wiederum in die skizzierte Exsiccatorröhre gebracht[1] (Fig. 2). Nachdem das Wägerohr mit Schiffchen einige Zeit in einem reinen, trockenen Luftstrom auf ungefähr 200° erhitzt war, wurde die Exsiccatorröhre senkrecht gestellt, so dafs der Stopfen auf das Wägerohr zurückfiel. Nach dem Wägen wurde das Zinkbromid in Wasser gelöst, und mit einem geringen Überschufs von sorgfältig abgewogenem Silber, nach dem Lösen desselben in Salpetersäure unter Ausschlufs des Tageslichts, in sehr verdünnter Lösung gefällt. Das Bromsilber wurde auf einem Gooch-Tiegel abfiltriert und die Spuren des durchfiltrierten Asbests (0.05—0.20 mg) auf einem kleinen dünnen Filterchen gesammelt. Das ganze Gewicht des Bromsilbers gab dann einen Wert, auf Grund dessen das Atomgewicht des Zinks zu berechnen war. In der dritten Reihe wurden alle Filtrate stark eingeengt und der Überschufs des Silbers nach dem Fällen mit Bromwasserstoffsäure in derselben Weise wie die andere Portion in einem Gooch-Tiegel als Bromsilber bestimmt. Durch Subtraktion dieses Überschusses von dem ganzen ursprünglich angewandten Silber konnte das dem Zinkbromid äquivalente Silber leicht gefunden werden. Jeder Schritt bei der Analyse wurde unter Beobachtung der gröfsten Vorsichtsmafsregeln ausgeführt. Die Resultate ergaben wie folgt:

II. Reihe.

Verhältnis des Zinkbromids zum Bromsilber.

Nr. der Analyse	Gewicht des Zinkbromids g	Gewicht des Bromsilbers g	Atomgewicht des Zinks
5	1.69616	2.82805	65.469
6	1.98198	3.30450	65.470
7	1.70920	2.84949	65.487
8	2.35079	3.91941	65.470
9	2.66078	4.43751	65.400
		Durchschnitt:	65.459

[1] *Amer. Acad. Proc.* **30**, 383. *Diese Zeitschr.* **8**, 267.

III. Reihe.

Verhältnis des Zinkbromids zum Silber und Bromsilber.

Nr. der Analyse	Gewicht des Zinkbromids g	Gewicht des Silbers g	Gewicht des Bromsilbers g	Atomgewicht des Zinks aus $Ag_2 : ZnBr_2$	Atomgewicht des Zinks aus $2AgBr : ZnBr_2$
10	2.33882	2.24063	3.90067	65.409	65.400
11	1.97142	1.88837	3.28742	65.444	65.434
12	2.14985	2.05971	3.58539	65.396	65.402
13	2.00966	1.92476	3.35074	65.472	65.463
			Durchschnitt:	65.430	65.425

Die zweite Reihe, abgesehen von der letzten Bestimmung, ist zweifellos beeinflufst durch die Gegenwart von Wasser im Zinkbromid; denn die Methoden des Trocknens und Überführens waren noch nicht sorgfältig genug geprüft. Die dritte Reihe war mit noch gröfserer Sorgfalt ausgeführt, aber auch hier ist die Möglichkeit eines kleinen Wassergehaltes des Zinkbromids in einigen Fällen nicht ausgeschlossen, und wahrscheinlich sind auch hier noch die Resultate zu hoch.

Die vier Analysen der dritten Reihe ergaben an Silbergehalt des Bromids in Prozenten: 57.443; 57.447; 57.443; 57,443, und als Mittel 57.444. Stas fand 57.445. Es mag darauf hingewiesen werden, dafs die Bromwasserstoffsäure, aus welcher das Zinkbromid dargestellt war, genau dieselben Resultate ergab. Diese Übereinstimmung beweist, dafs die Ausführung der Analyse fehlerlos war, und dafs das Bromsilber nicht die geringste Neigung besitzt beim Ausfällen aus verdünnten Lösungen Zinkbromid einzuschliefsen. Die Analyse der Bromwasserstoffsäure hatte bewiesen, dafs das Material frei von Chlor und Jod war.

Die noch ziemlich beträchtlichen Differenzen in den Resultaten müssen demnach der Verschiedenheit der angewandten Proben des Zinkbromids zugeschrieben werden. Eine Reihe endgültiger Bestimmungen mit absolut wasserfreiem Zinkbromid war also noch auszuführen. Da der eine von uns leider abgerufen wurde, war die Ausführung dieses letzteren Teils der Untersuchung dem anderen allein überlassen.

Endgültige Bestimmungen.

Ausgeführt von Theodore William Richards.

Eine Bestimmung der Schlufsreihe, Nr. 17, wurde mit dem alten Zinkbromid in dem neuen Apparat ausgeführt. Für alle anderen wurde neues Material dargestellt, aus elektrolytischem Zink und reinem Brom, anstatt aus Zinkoxyd und Bromwasserstoffsäure. Das elektrolytische Zink stellte ich in folgender Weise dar: Gewöhnliches reines Zink im Überschufs wurde mit reiner verdünnter Schwefelsäure bei 80° behandelt, bis eine deutlich wahrnehmbare Menge von basischem Salz gebildet war. Über 300 g Zink wurden so gelöst, und in verdünnter Lösung längere Zeit in Berührung mit dem basischen Salz und mit Zink stehen gelassen. Nach dem Filtrieren wurden reine Stücke Zink in die Lösung gebracht, doch zeigte sich keine metallische Ausscheidung auf dem Zink. Die Lösung wurde abgegossen, mit Schwefelsäure schwach angesäuert und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach einiger Zeit wurde der rein weifse Niederschlag abfiltriert und die Lösung mit reinem Chlor oxydiert. Zu dieser Lösung fügte man so viel reine Soda, dafs ein geringer Niederschlag entstand. Das ganze blieb dann unter häufigem Umschütteln mehrere Tage stehen. Der rein weifse Niederschlag, welcher jede Spur von Eisen enthalten mufste, wurde abfiltriert und das Zinksulfat dreimal nacheinander aus heifsem Wasser umkrystallisiert.

Die Lösung des so erhaltenen Zinksulfats stand zwei Tage in einer grofsen Platinschale über einigen Grammen von reinstem elektrolytischen Zink. Die Lösung enthielt jetzt etwas basisches Salz, jedoch zeigte das Platin nicht den geringsten metallischen Niederschlag. Die Lösung wurde filtriert, mit frisch destilliertem Ammoniak behandelt und elektrolysiert. Ein dünner Stab von reinem Zink diente als negativer Pol, ein Platindraht als positiver. Sechs Zersetzungszellen wurden gleichzeitig vom Strom eines 50 Volt Dynamo durchlaufen, welcher sonst beim Laden einiger Akkumulatoren angewandt wurde. Der Strom in jeder Zersetzungszelle wechselte von 1 bis zu $1^1/_2$ Ampère, bei stärkerem Strom wurden die Zellen zu heifs. Wie Ramsay und Reynolds[1] gezeigt haben, ist es ratsam, die sich bildenden schönen Krystalle von Zeit zu Zeit zu entfernen; zu diesem Zweck diente eine gebogene fünfzackige Glasgabel, die aus einem Glas-

[1] A. a. O.

stab gefertigt war. Die Krystalle wurden mit Ammoniak behandelt bis die Schwefelsäurereaktion verschwunden war, dann mit verdünnter Bromwasserstoffsäure gewaschen, und endlich noch mit Wasser gereinigt. Ungefähr 40 g so gewonnenes reines Zink wurden mit einem Überschufs von reinem Brom behandelt. Dasselbe war mit wässeriger Bromkalilösung geschüttelt worden, dann in konzentrierter Calciumbromidlösung gelöst, mit Wasser ausgefällt und unter verdünnter Bromwasserstoffsäure destilliert. Die Flasche aus Jenaerglas, in welcher die Reaktion des Broms auf das Zink stattfand, wurde gekühlt und die erhaltene rote Lösung durch Asbest filtriert. Der Überschufs von Brom, zusammen mit etwa vorhandenem Jod wurde durch längeres Erhitzen der in geneigter Lage befindlichen Flasche auf dem Wasserbad entfernt. Die verdünnte farblose Lösung wurde in einer Platinschale eingeengt und durch Abkühlen auf 0° fraktioniert krystallisiert. Ein zweimal umkrystallisierter Teil gab die Probe A, ein anderer, aus der von beiden Krystallisationen bleibenden Mutterlauge die Probe C. Die in der Mitte liegende Fraktion wurde nicht weiter untersucht, da A und C sich als identisch erwiesen.

Vor der Analyse wurden beide Proben destilliert oder sublimiert. Die Sublimation wurde in dem unteren Teil einer Platinretorte ausgeführt, an welche eng anschliefsend eine Glasröhre eingeführt war, um die trockene Kohlensäure einzuleiten. Die zu sublimierende Substanz befand sich in einem kleinen Platintiegel, der an einem Platinhenkel bequem zu fassen war. Die Gaseinleitungsrohre waren derartig angebracht, dafs der Gasstrom so dicht wie möglich an den Tiegel herankam. Alles Zinkbromid, welches sich dann in flüssiger Form am Glas niederschlug und von diesem vielleicht alkalihaltig wurde, mufste in den Tiegel zurück fliefsen und sublimierte von neuem. Aus beifolgender Zeichnung wird die Anordnung deutlich werden. Das Platingefäfs stand in einer Porzellanschale, die mit zwei kräftigen Bunsenbrennern erhitzt wurde. Durch eine ausgeschnittene Asbestplatte wurden die aufsteigenden Flammengase abgehalten. Auf diese Weise war es möglich über ein halbes Gramm Zinkbromid in einer Stunde zu sublimieren Die Krystalle waren schön ausgebildet und augenscheinlich von gröfster Reinheit.

Ein anderer Teil des reinen Salzes wurde nicht sublimiert, sondern destilliert. Zu diesem Zweck wurde eine mittelweite Röhre aus härtestem Glas so ausgezogen, dafs sie als eine Art Retorte dienen konnte. Diese Röhre wurde in eine weitere Hartglasröhre

eingelegt und zwischen beide einige Stücke Platinblech eingeschoben. Vor das innere Rohr wurde ein Platinschiffchen aufgestellt, so dafs

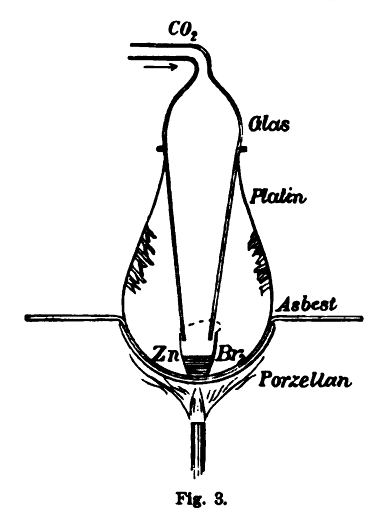


Fig. 3.

die ausgezogene und umgebogene Spitze der Röhre in dasselbe hineinragte. Die Anordnung läfst sich aus der Zeichnung erkennen.

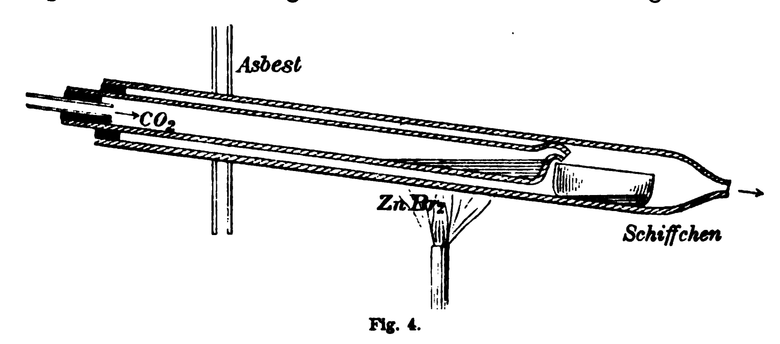


Fig. 4.

In dieses Schiffchen wurde das Zinkbromid hineindestilliert. Dasselbe zeigte ein glänzend weifses Aussehen. In keinem Fall änderte sich das Gewicht des Schiffchens um $^1/_{10}$ mg während der Destillation. — Es wurde auch versucht, das Bromid im Vakuum zu destillieren. Doch lag bei vermindertem Druck der Siedepunkt dem Schmelzpunkt zu nahe, um eine bequeme Ausführung des Versuches möglich zu machen.

Es soll hier zunächst das aus diesen Proben gefundene Atomgewicht des Zinks angegeben werden, um die Identität dieser Proben zu beweisen. Die näheren Einzelheiten werden später folgen.

Substanz der früheren Versuche (Analyse 17)	65.410
Neue Substanz, nicht aus Wasser umkrystallisiert, aber im Kohlendioxydstrom destilliert (Analyse 14)	65.403
Neue Substanz aus der letzten Mutterlauge (C), sublimiert im Kohlendioxydstrom (Analyse 18)	65.404
Reinste Krystalle (A), zweimal aus Wasser umkrystallisiert und sublimiert (Analysen 15, 19)	65.404
Reinste Krystalle (A), zweimal aus Wasser umkrystallisiert und zweimal im Kohlendioxyd destilliert (Analyse 16)	65.398
Durchschnitt	65.404

Silber: Das bei diesen Versuchen angewandte Silber war wiederholt nach dem schon angegebenen Verfahren gereinigt. Die schönen elektrolytisch erhaltenen Krystalle wurden in einem kleinen Tiegel aus reinstem Kalk im Vakuum geschmolzen. Das Metall ist so im allerreinsten Zustande; wenn man es dagegen nach Stas' Angabe destilliert, kann es immerhin Verunreinigungen aus dem Sauerstoff und Wasserstoff oder Leuchtgas der Knallgasflammen enthalten.

Andere Materialien: Die angewandten Säuren waren nach den gebräuchlichen Methoden gereinigt und der gröfsere Teil des Wassers zweimal destilliert unter Verwerfung der ersten Fraktionen. Für Analyse 16 war alles Wasser dreimal destilliert, einmal über Kaliumpermanganat. Der schon an anderer Stelle[1] beschriebene Platinkühler leistete bei allen diesen Destillationen gute Dienste.

Da die Gegenwart von Stickoxyden im Kohlendioxyd eine teilweise Zersetzung des Zinkbromids verursachen konnte, so wurde keine Salpetersäure zur Zersetzung des Marmors genommen, sondern stark verdünnte Salzsäure angewandt. Das Kohlendioxyd strich durch eine Lösung von Soda, dann durch lange, mit Silbernitrat gefüllte Röhren, und schliefslich durch mehrere mit Wasser gefüllte Flaschen. Da in der letzten Flasche nicht die geringste Spur von Chlor nachzuweisen war, nachdem 100 Liter Gas durchgegangen waren, dürfte diese Reinigung wohl als genügend sicher angesehen werden. Getrocknet wurde mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd, welcher in einem Strom von reinem Sauerstoff sublimiert war.

Methode der Analyse: Die beste Vorstellung des eingeschlagenen Weges wird die genaue Beschreibung einer Bestimmung geben: Die Analysen 15 und 19, in welchen sowohl Silber wie Bromsilber bestimmt wurden, werden hierfür am geeignetsten sein. Das ganz reine Zinkbromid wurde in ein Platinschiffchen geprefst und dieses in eine Röhre von Hartglas gesetzt, welche wiederum

[1] *Amer. Acad. Proc.* **30**, 380. *Diese Zeitschr.* **8**, 263.

mit einer anderen für die Aufnahme eines Wägeröhrchens bestimmten Röhre verbunden war. Der Apparat bestand hauptsächlich aus einer Kombination der beiden Teile des auf Seite 11 dargestellten Apparates. Er wurde konstruiert für Atomgewichtsbestimmungen des Magnesiums, mit deren Ausführungen der Verfasser und H. G. Parker augenblicklich beschäftigt sind. Die genaue Beschreibung des Apparates wird in der Veröffentlichung dieser Untersuchungen zu finden sein. Mit Hilfe dieses Apparates war es möglich, das Zinkbromid auf jede Temperatur unterhalb seines Siedepunktes zu erhitzen und zwar in einer Atmosphäre von reiner trockener Luft, reinem trockenen Kohlendioxyd, oder einer Mischung des letzteren mit Bromwasserstoff. Die Gase konnten nach Wunsch gewechselt werden durch Öffnen und Schliefsen verschiedener Hähne. Wenn das Erhitzen genügend lange fortgesetzt war, konnte man das Schiffchen in ein Wägerohr befördern und dieses in vollkommen trockener Atmosphäre dicht verschliefsen. Die Möglichkeit für die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der äufseren Luft war absolut ausgeschlossen. Der ganze Apparat, welcher möglicherweise mit Brom oder Bromwasserstoff in Berührung kommen konnte, war aus Glas gefertigt, mit eingeschliffenen Verbindungen und Federgitter von Glasrohr zur bequemen Füllung.

Das Zinkbromid wurde unter langsamer Steigerung der Temperatur zuerst in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd erhitzt, welches über Schwefelsäure, geschmolzenem Zinkbromid und Phosphorpentoxyd getrocknet war. Auf diese Weise wird bei langsamem Erhitzen das Zinkbromid vollkommen entwässert ohne Verlust von Brom. Geschieht das Erhitzen zu schnell, so wird immer basisches Oxyd gebildet. Wenn alles Wasser aus der Substanz und der sie enthaltenden Röhre ausgetrieben ist, wird dem Kohlendioxyd trockener Bromwasserstoff beigefügt und die Temperatur bis etwas über den Schmelzpunkt des Zinkbromids gesteigert. Bei dieser Temperatur wurde das Bromid ungefähr eine Stunde gelassen. Während der ganzen Zeit sublimiert vielleicht ein Zehntel der Substanz an das äufsere Ende der Erhitzungsröhre, und ersetzt so eine den Ausgang schützende Trockenröhre. Es war anzunehmen, dafs nach einer Stunde das geschmolzene Zinkbromid so frei von Wasser und basischem Salz war, als es überhaupt erhalten werden konnte. Die Temperatur wurde nun auf 200° erniedrigt und der Strom des Bromwasserstoffgases abgestellt. Der Kohlensäurestrom wurde dann allmählich, unter Erniedrigung der Temperatur auf 150°, um jede mögliche

Zersetzung des Zinkbromids zu vermeiden, durch einen Strom Luft — getrocknet über Schwefelsäure, geschmolzener Ätzkali und Phosphorpentoxyd — ersetzt. Das Durchleiten der Luft wurde während mehrerer Stunden so lange fortgesetzt, bis in dem ausströmenden Gas schon längst jede Spur von Kohlendioxyd oder Bromwasserstoff verschwunden war. Um ganz sicher zu gehen, erhitzte man die ganze Länge der Röhre mit Wägerohr und allem mehrere Male auf 100°, was jeden Einschlufs von Säure unmöglich machte. Wenn alles soweit fertig war, wurde mittels eines langen Glasstabes das Schiffchen in das Wägerohr geschoben und dieses durch denselben Glasstab mit Stopfen versehen. Der Apparat wurde dann auseinandergenommen und das geschlossene Wägerohr sofort in einen fest schliefsenden Exsiccator übergeführt. Nach mehreren Stunden wurden dann unter Beobachtung aller möglichen Vorsichtsmafsregeln die Wägungen ausgeführt[1], welche unten genau angegeben sind.

	Gewöhnliche Gewichte, rechtsseitige Wagschale g	Tara, (Normalgew.) linksseitige Wagschale g	Korrigierte Gewichte
Gew. des Schiffchens vor dem Versuch	7.7693	7.76937	7.76932
Gew. des Schiffchens + Röhre . . .	19.9757	0.00372	0.00372
Gew. des Schiffchens + Röhre + $ZnBr_2$ nach 7 Stunden Abkühlen . . .	25.2389	5.26754	5.26747
Dasselbe nach weiteren 2 Stunden . .	25.2389	5.26756	5.26749
Dasselbe nach 2 Stunden in der Wage	25.2389	5.26757	5.26750
Gew. des Schiffchens nach dem Versuch	7.7693	7.76938	7.76933
Zunahme des Schiffchens + Röhre nach dem Versuch	19.9757	0.00375	0.00375
Zunahme des Schiffchens			0.00001
Zunahme des Schiffchens + Röhre .			0.00003
Durchschnittstara des Schiffchens + Röhre + $ZnBr_2$			5.26748
Durchschnittstara d. Schiffchens + Röhre			0.00373
Gew. des $ZnBr_2$ in Luft			5.26375
Korrektur für leeren Raum, 20° und 762 mm Barometerstand			0.00074
Gew. des $ZnBr_2$ im leeren Raum . .			5.26449

[1] Für die Einzelheiten s. *Amer. Acad. Proc.* 28, 5. *Diese Zeitschr.* 3, 445.

Vor der Behandlung mit Wasser wurden Röhre und Schiffchen während 20 Stunden in einem etwas feuchten Raum stehen gelassen. Während dieser Zeit nahmen sie nur um $^2/_{10}$ mg zu, die Diffusion der Feuchtigkeit durch den Stopfen war also sehr gering. Um die Wirksamkeit der Trocken- und Schmelzapparate zu erproben, wurde das Wägerohr mit Inhalt in die Röhre zurückgebracht, der Stopfen mittels eines Drahtes entfernt, und ein trockner Luftstrom eine halbe Stunde durch den Apparat geleitet, unter Erwärmen auf 120°. Nach dem Abkühlen ergab sich, dafs die Substanz $^1/_{10}$ mg verloren hatte, indem sie um $^1/_{10}$ mg schwerer war, als bei der ersten Wägung. Oben sind diese Wägungen nicht weiter angegeben, um Verwirrungen zu vermeiden; sie gehören ja auch nicht direkt zur Analyse, sondern sollen nur zeigen, dafs alle Apparate den an sie zu stellenden Forderungen vollkommen entsprachen.

Das Schiffchen mit Inhalt wurde mit gröfster Sorgfalt in ein Becherglas aus bömischem Glase übergeführt, und das Wägefläschchen sorgfältig mit reinstem Wasser ausgespült. Nach völligem Lösen des Zinkbromids wurde die ganz klare Lösung mittels eines weiten Trichters in einen mit Glasstopfen versehenen Erlenmeyer-Kolben eingefüllt, in welchem die Fällung vorgenommen werden sollte. Das im Trichter befindliche Schiffchen wurde sorgfältig gespült, ebenso wie alle übrigen Gefäfse. Das ganze Volum der so erhaltenen verdünnten Zinkbromidlösung betrug ungefähr 250 ccm.

Das für die Fällung bestimmte Silber wog 5.04328 g in der Luft, oder 5.04313 im leeren Raum. Es wurde in einer verdünnten Lösung von 10 ccm Salpetersäure in einem grofsen mit Kugelröhre versehenen Kolben gelöst, und die klare Lösung auf dem Wasserbade von Stickoxyden befreit. Die wenigen Hundertstel Milligramm Silber, welche die Kugeln dann enthielten, wurden in den Kolben zurückgespült, und die ganze Lösung auf einen halben Liter verdünnt.

Das Zufügen der Silbernitratlösung zur Zinkbromidlösung fand in der Dunkelkammer statt,[1] und überhaupt wurde vom jetzigen Augenblick bis zum schliefslichen Wägen des Bromsilbers alle Manipulationen unter sorgfältigem Ausschlufs aller chemisch wirksamen Lichtstrahlen unternommen. Der Kolben, welcher das Silbernitrat enthalten hatte, wurde natürlich sorgfältig gespült und die ganze Lösung in den Kolben mit Zinkbromid übergeführt. Nach-

[1] Siehe die Abhandlungen über Strontium und Baryum.

dem das Ganze unter häufigem Durchschütteln mehrere Tage gestanden hatte, wurden 0.21 ccm Bromwasserstoffsäure (1 ccm entsprach 1 mg Silber) hinzugefügt. Ein deutlicher Niederschlag war nicht wahrnehmbar, selbst als die Lösung mit Natriumlicht hell erleuchtet wurde. Andererseits gaben 0.60 ccm einer äquivalenten Silberlösung einen deutlich sichtbaren Niederschlag. Weitere 0.40 ccm gaben noch eine Trübung. Noch 0.20 ccm zeigten erst nach längerer Zeit eine schwache Opaleszenz, und endlich gaben weitere 0.21 ccm keine Spur eines Niederschlages. Beim Zurücktitrieren mit Bromwasserstoffsäure waren 1.21 ccm erforderlich, bevor ein Überschufs von 0.20 ccm keine Trübung mehr zeigte. Die hinzugefügte Silberlösung betrug im ganzen 1.41 ccm, d. h. 0.21 ccm, um den ersten Überschufs von Bromwasserstoff zu fällen, 0.21 ccm, um zu zeigen, dafs alles Brom gefällt war, und 0.99 ccm, um den wahren Betrag des Silbers zu erhalten, welcher hinzugefügt werden mufste, um den Endpunkt zu erreichen. Die Menge der erforderlichen Bromwasserstoffsäure, um den Endpunkt nach der anderen Richtung zu erreichen, betrug 1.42 ccm, welche also von dem zugefügten Silber abzuziehen sind. Da nun die wahre Menge des dem Zinkbromid äquivalenten Silbers das Mittel[2] zwischen diesen beiden in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Titrationen ist, so ergiebt sich folgendes:

Menge des erforderlichen Silbers:

Nach der Titration mit Silbernitrat .	5.04313 + 0.00099 =	5.04412
Nach der Titration mit Bromwasserstoffsäure	5.04313 + 0.00141 − 0.00142 =	5.04312
	Mittel =	5.04362

Wenn, wie es wahrscheinlich der Fall ist, die Einwirkung von Silber und Bromwasserstoffsäure in der Ausfällung des Bromsilbers, der Einwirkung von Silber und Chlorwasserstoffsäure in der Ausfällung des Chlorsilbers gleicht (Stas), so beläuft sich der Unterschied zwischen den Endpunkten (1.00 mg Silber) auf das sechsfache des Betrages von gelöstem Bromsilber. Das heifst, dieser gelöste Betrag wäre ungefähr $\frac{1.74}{6}$ oder 0.29 mg in 0.85 l einer Lösung, enthaltend 2 oder 3 ccm Salpetersäure und ungefähr 5 g Zinknitrat.

[1] *Amer. Acad. Proc.* **28**, 24; **29**, 74; **30**, 384. *Diese Zeitschr.* **3**, 464; **6**, 110.

Um alles Brom zu fällen wurden 4 mg Silbernitrat mehr hinzugefügt, und das ganze heftig geschüttelt. Nach mehreren Tagen wurde durch einen Gooch-Tiegel filtriert, und der Niederschlag nacheinander mit verschiedenen Portionen einer 5 mg in einem Liter enthaltenden Silbernitratlösung dekantiert. Schliefslich wurde der ganze Niederschlag auf dem Gooch-Tiegel filtriert, zur Entfernung des Silbernitrats stark mit Wasser gewaschen, und bei 160° in einem Porzellantrockenofen in einem durch Ätzkali und Schwefelsäure gereinigten Luftstrom getrocknet. Die beiden Liter des Filtrates wurden in Ruhe gelassen bis die Asbestflitter sich abgesetzt hatten, und diese dann auf drei Lagen des besten Filtrierpapieres gesammelt, verascht und gewogen. Die Hauptmasse des Niederschlages wurde in einen Porzellantiegel übergeführt, gewogen, im Porzellanofen geschmolzen und wieder gewogen. Die einzelnen Daten ergaben sich, wie folgt:

	Gewöhnliche Gewichte	Gewichte durch Normaltara ersetzt	Korrigierte Gewichte
Gooch-Tiegel allein	18.4812	0.22840	0.22840
Gooch-Tiegel + AgBr	27.2633	9.01052	9.01050
Bromsilber in Luft			8.78210
Korrektion für Vakuum			0.00039
Hauptmasse des Bromsilbers im Vakuum			8.78249
Porzellantiegel + AgBr	25.6757	8.37781	
Dasselbe nach dem Schmelzen . . .	25.6755	8.37760	
Verlust beim Schmelzen		0.00021	−0.00021
Tiegel + Asche + Asbest	15.2857	0.05284	
Tiegel	15.2853	0.05226	
Asche + Asbest		0.00058	
Asche von drei Filtern		0.00012	
Asbest		0.00046	+0.00046
Totalgewicht des AgBr			8.78274
Abzuziehender Betrag entsprechend 1.42+0.20=1.62 ccm HBr-Lösung .			0.00282
Bromsilber d. Zinkbromid entsprechend			8.77992

Es entsprechen also 5.26449 g Zinkbromid 5.0436 g Silber und 8.77992 g Bromsilber. Wenn die Atomgewichte von Brom und

Silber zu 79.955 und 107.93 angenommen werden, ist das Atomgewicht des Zinks nach diesen beiden Verhältnissen berechnet identisch = **65.404.** Es ist dann auch der Prozentgehalt des Silbers im Bromsilber = $\frac{5.0436}{8.77992} \times . 100 = 57.445$ identisch mit dem von Stas erhaltenen Werte.

Weil bei keiner von den anderen Bestimmungen sowohl Silber wie Bromsilber bestimmt wurden, waren die anderen Analysen einfacher, obgleich sie in der Hauptsache nach demselben Prinzip ausgeführt wurden. Der Endpunkt der Analyse 14 war wahrscheinlich bis auf $^3/_{10}$ mg angenähert bestimmt, während derselbe bei Analyse 16 mit dem Nephelometer[1] noch sorgfältiger bestimmt war, wie bei der vorstehend eingehend besprochenen Analyse. In der That war dieser Wert so genau, daſs ein Hundertstel eines Milligrammes ausschlaggebend gewesen wäre, obgleich die angewandten Mengen so groſs waren. Die Resultate aller dieser endgültigen Bestimmungen folgen unten:

Endgültige Bestimmungen.

Verhältnis des Zinkbromids zum Silber.

Nr. der Analyse	Gewicht des Zinkbromids	Gewicht des Silbers	Verhältnis $ZnBr_2 : 2Ag$	Atomgewicht des Zinks
14	6.23833	5.9766	104.379	65.403
15	5.26449	5.0436	104.380	65.404
16	9.36283	8.9702	104.377	65.398
		Durchschnitt:	104.379	65.402

Verhältnis des Zinkbromids zum Bromsilber.

Nr. der Analyse	Gewicht des Zinkbromids	Gewicht des Bromsilbers	Verhältnis $ZnBr_2 : 2AgBr$	Atomgewicht des Zinks
17	2.65847	4.43358	0.599622	65.410
18	2.30939	3.85149	0.599606	65.404
19	5.26449	8.77992	0.599606	65.404
		Durchschnitt:	0.599611	65.406

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 268.

Aus dem ersten Wert ergiebt sich,
wenn O = 16 . . . . . Zn = **65.402.**
Aus dem zweiten Wert ergiebt sich,
wenn O = 16 . . . . . Zn = **65.406,**
also im Durchnitt . . Zn = **65.404.**
Wenn O = 15.96, ergiebt sich für Zn = 65.240.
Wenn O = 15.88, ergiebt sich für Zn = 64.913.

Bei diesen Bestimmungen liegt die einzige ernstliche Möglichkeit einer Fehlerquelle in dem Umstand, dafs das Zinkbromid Spuren von Wasser oder Sauerstoff zurückbehalten haben kann, trotz aller angewandten Vorsichtsmafsregeln, um deren Anwesenheit auszuschliefsen. Ich hoffe, dafs in nicht zu ferner Zeit eine Bestimmung des Zinks, wie des Broms im Zinkbromid in unserem Laboratorium ausgeführt werden kann, und hierdurch werden wir dann über diesen Punkt Gewifsheit erlangen. Indessen zeigen die oben angeführten Zahlen nahe Übereinstimmung mit den von uns korrigierten Werten der Untersuchung von Morse und Burton, wie auch mit der etwas unvollständigen Arbeit von Baubigny und der von Gladstone und Hibbert. Die Zahl **65.40** mag also gegenwärtig als der wahrscheinlichste Wert für das Atomgewicht des Zinks angenommen werden.

Chem. Laboratorium des Harvard College, 10. April 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Mai 1895.

Notiz über die Krystallisation des Broms.

Von

Henryk Arctowski.[1]

Bei Gelegenheit einiger Löslichkeitsbestimmungen, bei sehr niedrigen Temperaturen, konnte ich verschiedene Male beobachten, dafs sich aus einer sehr konz. Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, bei Abkühlung auf —90°, Brom in krystallisierter Form abscheidet. Um den Versuch auszuführen, giefst man am besten die Bromlösung in ein weites Reagenzrohr, welches in die Kältemischung getaucht ist. Im Reagenzrohr befindet sich ein Glasstab, der am unteren Ende zu einer kleinen Platte umgebogen ist; in dieser Weise kann man leicht das an den Wänden und am Grunde des Gefäfses krystallisierte Brom aus der Lösung entfernen.

Das Brom, welches auf diese Weise aus der Schwefelkohlenstofflösung, durch Abkühlung unter ihren Sättigungspunkt, abgeschieden wird, bildet einen Haufen feiner Nadeln, einige Millimeter lang, und von dunkel karminroter Farbe, ähnlich wie die des Chromsäureanhydrids. Diese Krystalle sind reines Brom und keine Verbindung desselben mit Schwefelkohlenstoff. Die durch Schmelzen der Krystalle erhaltene Flüssigkeit wurde in Wasser gegossen und das Brom durch Schütteln mit Quecksilber entfernt, nachdem die Röhre, um Verdampfung zu vermeiden, zugeschmolzen war. Es war nur ein kleiner Tropfchen Schwefelkohlenstoff zu beobachten, der jedenfalls nur mechanisch den Krystallen angehaftet hatte.

Andererseits zeigt, das durch Abkühlen von Brom in einem Reagenzrohr erhaltene feste Brom, beim Zerkleinern, deutlich krystallinischen Bruch und feine Streifung der Flächen. Die Bruchflächen haben keinen so ausgesprochenen metallischen Glanz wie beim Jod. Die Farbe dieser aus feinen Nadeln zusammengesetzten Stücke ist dunkel braunrot, mit geringem schwarzen Metallschimmer.

Es schien mir berechtigt, diese kurze Notiz mitzuteilen, besonders da die Lehrbücher verschiedene widersprechende Angaben

---

[1] Nach dem Manuskript des Verfassers deutsch von Edmund Thiele, München.

enthalten. So finden wir z. B. bei MENDELEJEFF:[1] „Beim Abkühlen erstarrt das Brom zu graubraunen Schüppchen, die dem Jod ähnlich sind.“ In GRAHAM-OTTO's[2] Lehrbuch wird angegeben, dafs „das Brom zu einer rotbraunen krystallinischen Masse erstarrt.“ Im Dictionnaire DE WÜRTZ finden wir: „Brom erstarrt in lamellenförmigen Krystallen mit blaugrauer Farbe und metallischem Glanz.“ SCHÜTZENBERGER[3] sagt: „Das feste Brom ist eine braunrote krystallinische Masse und nicht graublau, wie es öfters beschrieben wird.“ In der Encyklopädie von FRÉMY[4] lesen wir: „Nach BAUMHAUER bildet das feste Brom einen rotbraunen krystallinischen Körper, während es meistens als ein dem Jod ähnlicher Körper beschrieben wird.“ Und endlich in GMELIN-KRAUT's[5] Handbuch: „Brom erstarrt zu einer stahlgrauen dem Jod gleichen (nach anderen Angaben gelbbraunen) spröden Masse.“

Diese Citate dürften genügen.

---

[1] MENDELEJEFF, *Grundlagen der Chemie* (1892), 534.
[2] GRAHAM-OTTO, *Anorg. Chemie* (1878), 1, 393.
[3] SCHÜTZENBERGER, *Traité de chimie* (1880), 1, 376.
[4] Abhandlung von JOLY im 3. Teil, S. 566.
[5] GMELIN-KRAUT, *Handbuch der anorg. Chemie* (2. Aufl.). I, 324,

Lüttich, Institut de chimie générale, 21. Mai 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juni 1895.

Zur Krystallographie des Quecksilberchlorids.

Von

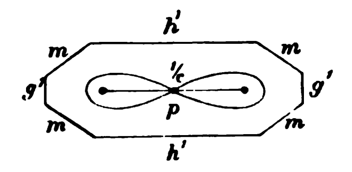
HENRYK ARCTOWSKI.[1]

Mit einer Figur im Text.

Im Verlauf seiner Untersuchungen über gesättigte Lösungen hat ÉTARD beobachtet, dafs das Quecksilberchlorid, welches aus sehr konz. wässeriger Lösung, die durch Erwärmen im geschlossenen Rohre dargestellt wurde, in einer bisher unbekannten Form auskrystallisierte.[2]

Bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über Hydrolyse wässeriger Lösungen des Quecksilberchlorids[3] habe ich dieselbe Erscheinung beobachten können und zwar unter verschiedenen Umständen. Aus einer bei 200° gesättigten Lösung krystallisiert beim langsamen Abkühlen niemals das Sublimat in den wohlbekannten rhombischen Nadeln, wie man es beim Sublimieren oder aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält. Es bilden sich dagegen sehr dünne 1—3 cm grofse Tafeln, die um so schöner ausgebildet sind je höher die Temperatur ist, bei welcher sie entstehen. Indessen bilden sie sich nicht nur bei sehr hoher Temperatur, sondern selbst noch bei 130°.

In krystallographischer Hinsicht sind aber diese, äufserlich von der gewöhnlichen Form des Quecksilberchlorides so verschiedenen Krystalle identisch mit den unter normalen Bedingungen erhaltenen, sie bilden „rhombische Tafeln, die nach *p* abgeplattet sind. Viele Krystalle haben die beistehende Form. Der Prismenwinkel beträgt



[1] Nach dem Manuskript des Verfassers deutsch von EDMUND THIELE, München.

[2] *Compt. rend.* **114**, 112.

[3] *Diese Zeitschr.* **9**, 178.

108° (wahrer Winkel); man findet öfters die spitzen Winkel *mm* (72°) nicht modifiziert als die stumpfen. Die positive Bisectrix ist parallel zu *p*. (G. Cesàro).“

Der einzige Unterschied beruht also darauf, daſs die Krystalle in der gewöhnlichen Form nach der Axe *c* ausgebildet sind, während diese im vorliegenden Falle ganz zurücktritt und die Ausbildung parallel der Axe *b* vorherrscht. Man kann diese Krystalle als die brachyprismatische Form bezeichnen im Gegensatz zur anderen, der makroprismatischen.

Die Verschiedenheit zwischen beiden Formen ist jedoch deutlich charakterisiert, ebenso wie die Darstellungsart der brachyprismatischen Form durchaus speziell ist, denn diese bildet sich nur aus wässeriger Lösung bei verhältnismäſsig hoher Temperatur, und zwar entsteht unter diesen Bedingungen ausschlieſslich nur diese Form.

Es schien mir von Interesse, den Grund der Bildung dieser speziellen Form aufzusuchen. Indessen sind meine Versuche nicht erfolgreich, denn sie geben in dieser Beziehung kein positives Resultat.

Zunächst muſs bemerkt werden, daſs die Wärme allein nicht die Ursache sein kann für die Ausbildung der Quecksilberchloridkrystalle nach der Axe *b* unter gänzlicher Vernachlässigung der Ausbildung nach der Axe *c*, — denn aus Lösungen in Äther und Schwefelkohlenstoff, die bei 200° gesättigt wurden, krystallisierten beim Abkühlen auf ungefähr 160° lange Nadeln, die identisch sind mit denen, die man durch Sublimation bei einer Temperatur über 200° oder aus wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhält.

Ich beabsichtigte dann zu untersuchen, in welchem Maſse der Druck, welcher (infolge der Dampftension des Wassers) in den geschlossenen Röhren herrscht, die Krystallisation des Sublimats beeinflussen kann. Es wurde daher versucht die brachyprismatische Form bei niedrigerer Temperatur zu erhalten, indem der Druck beträchtlich über den, welcher bei 200° in den geschlossenen Röhren herrscht, erhöht wurde.

Bei diesem Versuche wurde der Druckapparat von Cailletet benutzt, der gewöhnlich zur Verflüssigung der Gase dient. Derselbe wurde durch eine biegsame Kupferröhre mit einem Cylinder aus Schmiedestahl verbunden, welcher, da er unabhängig von der Presse ist, in jeder gewünschten Lage befestigt werden kann. An

diesem Cylinder war mittels einer hermetisch schliefsenden Schraube, die beim Versuch benutzte Röhre angeschlossen; sie war aus dickem Glas, von 11 mm Durchmesser und 45 cm Länge. Nachdem die Röhre mit einer bei 60° gesättigten Sublimatlösung gefüllt war, wurde sie an dem Cylinder befestigt, dann wurde Öl gepumpt, bis der nötige Druck erhalten worden war.

Der Cylinder befand sich oberhalb, so dafs man die Röhre in ein Wasserbad, welches auf 80° erwärmt worden war und dann der langsamen Erkaltung sich selbst überlassen wurde, eintauchen konnte.

Beim ersten Versuch befand sich die Lösung beim Abkühlen unter einem Druck von 15 Atmosphären, beim zweiten unter 18 Atmosphären. In beiden Fällen krystallisierte das Quecksilberchlorid in der gewöhnlichen Form. Also ist auch der Druck ohne Einflufs auf die Form der entstehenden Krystalle.

Andererseits aber, da die Sublimatlösungen hydrolytisch dissoziiert sind, enthalten sie notwendigerweise eine gewisse Menge freier Salzsäure, und bei hoher Temperatur ist die Proportion der freien Säure, sehr wahrscheinlich, eine ganz bedeutende.

Es schien mir also interessant, zu untersuchen, ob freie Salzsäure die Krystallisation nicht beeinflüssen könne.

Die Lösung wurde also mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und der Versuch, unter 18 Atmosphären Druck, wiederholt. Doch zeigten sich auch jetzt keine aufsergewöhnlichen Krystalle. Nur zeigten die entstehenden sehr langen und feinen Nadeln das Bestreben alle auf einer Fläche sich so anzuordnen, dafs die Axen p parallel gestellt wurden. Doch zeigt sich dieselbe Erscheinung auch unter gewöhnlichem Druck, besonders in warmen Lösungen, wenn dieselben stark sauer sind.

Es sei endlich noch bemerkt, dafs, nach Étard, die im geschlossenen Rohre erhitzten Sublimatlösungen freies Chlor enthalten.[1] Deshalb schien es mir wichtig, zu untersuchen, in welcher Weise etwa vorhandenes Chlor auf die Krystallisation wirken würde. Doch erhielt ich auch bei Hineinfügung von Chlor keine aufsergewöhnliche Krystallisationserscheinung.[2]

---

[1] l. c... — Ich mufs jedoch bemerken, dafs eine gesättigte Sublimatlösung, die ich auf 190° erhitzte, vollkommen farblos blieb.

[2] Bei Gegenwart von Chlor zeigt das Sublimat in der Wärme grofse Neigung in baumförmiger Anordnung zu krystallisieren. Kleine Nadeln gruppieren sich parallel, von einem Hauptstamm ausgehend, und die so erhaltene Form erinnert deutlich an den Anblick eines Farnblattes.

Ich glaube daher, daſs für die Entstehung der brachyprismatischen Form des Quecksilberchlorids entweder die komplizierten Bedingungen einer vielleicht weitgehenden Hydrolyse notwendig sind, oder auch, was weniger wahrscheinlich ist, daſs die gröſsere Konzentration der Lösungen diese Form bedingt.

Schlieſslich möchte ich Herrn Prof. G. Cesàro, welcher die Krystalle untersucht hat, ebenso wie Herrn Prof. de Heen für die liebenswürdige Überlassung seiner Apparate meinen Dank aussprechen.

Lüttich, Institut de chimie générale, 26. Mai 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juni 1895.

Eine neue Methode der quantitativen Spektralanalyse.

Von

G. und H. Krüss.[1]

Mit einer Figur im Text.

Einleitung.

Die von Vierordt zuerst in gröfserem Mafse in die Analyse eingeführte spektrophotometrische Methode wird bekanntlich mit Erfolg angewendet bei einer Reihe von speziellen analytischen Bestimmungen, bei physiologischen Arbeiten, sowie in manchen technischen Untersuchungen.

Das Gebiet ihrer Anwendung ist naturgemäfs ein weites, weil eine Unzahl von Verbindungen an sich gefärbt sind oder mit Leichtigkeit in gefärbte übergeführt werden können.

Vierordt selbst hat in seinen beiden grundlegenden Arbeiten „Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie der Absorptionsspektren und zur quantitativen chemischen Analyse" (Tübingen 1873) und „Die quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung auf Physiologie, Physik, Chemie und Technologie" (Tübingen 1876) eine grofse Anzahl von Beispielen gegeben, in welchen die quantitative Spektralanalyse nutzbringend angewendet wird, Hüfner ist

---

[1] In den nachfolgenden Mitteilungen gebe ich das Resultat von Überlegungen, welche mein verstorbener Bruder mit mir im Herbst 1894 gepflogen hat. Es ist die letzte Frucht des schönen, seit Jahren immer inniger gewordenen Verhältnisses zwischen uns, welches auf gegenseitigem Verständnis unserer wissenschaftlichen Bestrebungen beruhte. Der Anstofs dazu stammt von meinem Bruder her, welcher durchdrungen war von der Wichtigkeit der quantitativen Spektralanalyse, welcher aber durch die Erfahrung mit einer Reihe von Schülern, die er in dieselbe einführte, zu der Überzeugung gekommen war, dafs diese Methode einfacher und durchsichtiger gestaltet werden müsse, um ihr gröfseren Eingang in die Kreise der Chemiker zu verschaffen. Er wurde darin bestärkt durch Zweifel an der Richtigkeit der benutzten Formeln, welche H. Salkowski-Münster ihm gegenüber brieflich im letzten Sommer aussprach. Die vorliegende Arbeit ist von meinem Bruder so weit gefördert worden, dafs zwischen uns bereits das Schema für die Ausarbeitung festgestellt war, so dafs nur noch letztere ohne seine Beihilfe von mir gemacht worden ist. H. Krüss.

ihm auf physiologischem Gebiete darin nachgefolgt und in unserem Buche „Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse“ (Hamburg und Leipzig 1891) ist eine möglichst vollständige Darstellung des damaligen Standes dieser Untersuchungsmethode gegeben worden.

Trotzdem hat die Methode der quantitativen Spektralanalyse nicht die weitverbreitete Anwendung erfahren, wie sie es verdiente und wie andere Zweige der analytischen Chemie, z. B. die Gasanalyse, sie aufzuweisen haben.

Wir haben uns den Grund dieser eigentümlichen Erscheinung klar zu machen gesucht und sind der Meinung, dafs derselbe darin liegt, dafs sowohl die theoretischen Grundlagen dieser Methode wie die instrumentellen Anordnungen, welche ihre Anwendung ermöglichen, nicht in dem Grade durchsichtig und einfach zu erfassen sind, wie es nötig ist, um einer Arbeitsmethode mit Leichtigkeit Eingang in die tägliche Praxis zu verschaffen.

Bisherige Grundlage und Anordnung der quantitativen Spektralanalyse.

Es kann hier nicht darauf verzichtet werden, kurz diejenigen Entwickelungen anzuführen, welche bisher als Grundlage der quantitativen Spektralanalyse gedient haben.

Es ist vor allem das Lambertsche Gesetz, auf welches alle Überlegungen aufgebaut werden müssen. Nach demselben wird die ursprüngliche Helligkeit J nach dem Durchlaufen einer Schicht von der Dicke m auf den Betrag

$$J' = \frac{J}{n^m} \tag{1}$$

gebracht, wenn der Schwächungsfaktor für die Einheit der Dicke $\frac{1}{n}$ ist. Die Richtigkeit dieser Beziehung ist durch vielfache Versuche nachgewiesen worden.[1] Sie gilt in voller Strenge allerdings nur bei der Anwendung homogenen Lichtes, da bei gemischtem Lichte an die Stelle des obigen einfachen Ausdruckes die Summe

$$\frac{J_1}{n_1^m} + \frac{J_2}{n_2^m} + \frac{J_3}{n_3^m} + \ldots$$

treten würde, in welcher sich die Indices auf die verschiedenen Komponenten des gemischten Lichtes beziehen.

[1] Vgl. G. und H. Krüss, *Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse*, S. 69 ff.

Setzt man die ursprüngliche Lichtstärke gleich der Einheit,

so ist $$J' = \frac{1}{n^m}$$

also $$\log n = -\frac{\log J'}{m}. \tag{2}$$

Zur Vereinfachung der Berechnung der Konzentration einer Lösung aus der durch dieselbe hervorgerufenen Lichtabsorption führten BUNSEN und ROSCOE[1] bekanntlich den Extinktionskoëffizienten e ein, welchen sie definierten als den reciproken Wert derjenigen Schichtendicke, welche eine Substanz haben mufs, um das durch dieselbe fallende Licht bis auf $^1/_{10}$ der Intensität durch Absorption abschwächen zu können.

Setzt man also entsprechend dieser Definition in Gleichung (2)

$$m = \frac{1}{e} \text{ und } J' = \frac{1}{10},$$

so wird $$\log n = e$$

also $$e = -\frac{\log J'}{m} \tag{3}$$

Sodann ist man zur Vereinfachung der Berechnung übereingekommen, stets mit der Schichtendicke $m = 1$ zu arbeiten, und erhält infolgedessen

$$e = -\log J' \tag{4}$$

d. h. der Extinktionskoëffizient ist gleich dem negativen Lagarithmus der übrigbleibenden Helligkeit. Die Gröfsen dieser negativen Logarithmen sind in Tabellen niedergelegt, welche den in der Einleitung genannten ausführlichen Schriften über die quantitative Spektralanalyse beigegeben sind. Es gestaltet sich also das Endresultat recht einfach, indem nur die durch eine Lösung von der Dicke 1 hindurchgegangene Lichtmenge bestimmt und aus der vorhandenen Tabelle der zugehörige Extinktionskoëffizient entnommen zu werden braucht.

So wenig nun die Richtigkeit der vorstehenden Entwickelung angezweifelt werden kann, so ist es doch zweifellos verwirrend, namentlich für den Anfänger, dafs man zur Gewinnung des Begriffs des Extinktionskoëffizienten die Herbeiführung einer Lichtschwächung auf $^1/_{10}$ der ursprünglichen Lichtstärke voraussetzt, also eigentlich die Dicke der durchstrahlten Schicht variabel machen müfste, anstatt dessen aber die Dicke konstant gleich der Einheit macht und

[1] *Pogg. Ann.* (1857) **101**, 238.

den nunmehr natürlich von dem Werte $^1/_{10}$ verschiedenen Betrag der übrigbleibenden Lichtstärke mifst. Es geht dabei leicht das klare Bild des eigentlichen physikalischen Vorganges verloren, es bleibt der Extinktionskoëffizient ein schwieriger, der Anschauung nur schwer zugänglicher Begriff.

Will man aus dem gefundenen Extinktionskoëffizienten auf die Konzentration einer Lösung schliefsen, so mufs zwischen beiden nach einer Beziehung gesucht werden. Bunsen und Roscoe haben bereits experimentell nachgewiesen, dafs die Vermehrung der Konzentration denselben Einflufs auf die Lichtabsorption ausübt, wie die Vergröfserung der Schichtendicke. Man kann sich eine Lösung von der Konzentration c denken als bestehend aus c einzelnen Schichten von der Konzentration 1. Dafs in der That sich die Sache so verhält, haben die Versuche von Vierordt und die vielen Bestimmungen von G. Krüss nachgewiesen, wobei natürlich immer vorausgesetzt werden mufs, dafs keine Dissoziation stattfindet. Die Dicke, welche eine Lösung haben mufs, um die übrigbleibende Lichtstärke auf $^1/_{10}$ ihres ursprünglichen Wertes herunterzubringen, mufs also um so kleiner sein, je stärker die Konzentration c der Lösung ist, der Extinktionskoëffizient, d. i. der reciproke Wert dieser Dicke, mufs also in demselben Verhältnis wachsen wie die Konzentration, d. h. das Verhältnis der Konzentration c zum Extinktionskoëffizienten e mufs ein konstantes sein. Vierordt bezeichnete dieses Verhältnis als **Absorptionsverhältnis** (A), welches sich berechnet aus der Gleichung

$$\frac{c}{e} = A, \tag{5}$$

so dafs, wenn die Konstante A ein für alle Mal für den betreffenden in Lösung befindlichen Körper bestimmt und e auf irgend eine spektrophotometrische Weise für eine bestimmte Lösung dieses Körpers gefunden ist, die Konzentration derselben aus der einfachen Beziehung

$$c = A \cdot e \tag{6}$$

hervorgeht.

Auch in der Ableitung des Absorptionsverhältnisses wird wiederum Bezug genommen auf die Herbeiführung der Lichtschwächung auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Wertes, welche bei der Ausführung der Versuche thatsächlich nicht hergestellt wird, da man immer mit der konstanten Dicke 1 arbeitet. Wir betonen, dafs natürlich in den gegebenen Ableitungen keinerlei Denkfehler vorhanden ist, wieder-

holen aber, dafs sie eine Denkschwierigkeit darbieten, wegen deren mancher Praktiker schon bei dem Versuch, sich in die Grundlagen der quantitativen Spektralanalyse hineinzuarbeiten, gescheitert und so nicht zur praktischen Anwendung derselben gekommen sein mag.

Was nun die experimentelle Anordnung der Untersuchungen auf dem Wege der quantitativen Spektralanalyse anbelangt, so wird mit Hilfe irgend eines Spektralphotometers der Extinktionskoëffizient einer vor den Spalt gestellten Lösung in der Schichtendicke 1 bestimmt. Die Ausführung dieser Bestimmung geschieht in der Weise, dafs die eine Hälfte des den Spalt eines Spektralapparates von irgend einer Lichtquelle treffenden Strahlenbündels ungeschwächt in den Apparat eindringt, während die andere Hälfte durch die Lösung tritt und durch diese geschwächt wird. Sodann werden in mefsbarer Weise die im Okular des Apparates sichtbaren beiden verschieden hellen Hälften des Spektrums auf die gleiche Helligkeit gebracht, indem entweder die Helligkeit des nicht durch die Lösung gegangenen Strahlenbündels verringert oder die des anderen vergröfsert wird und auf diese Weise die durch die Absorption in der Lösung übrig gebliebene Lichtstärke gemessen.

Zur Schwächung der nicht durch die Lösung gegangenen Strahlen dienen in den Polarisationsspektrophotometern polarisierende Mittel. Unser allgemeines Urteil über die Eigenschaften dieser Apparate, namentlich über ihre Helligkeit ist aus unseren früheren Veröffentlichungen bekannt. Hier sei nur als Hindernis in der praktischen Anwendung hervorgehoben, dafs gerade der Chemiker häufig nicht in der Lage ist, die Wirkungsweise eines solchen Apparates zu übersehen. Wohl wollen wir mit dieser Bemerkung nicht den physikalischen Bildungsgrad der Chemiker überhaupt herabsetzen; wir wissen ja sehr wohl, dafs gerade die Handhabung von Polarisationsapparaten zum täglichen Betriebe manchen chemischen Laboratoriums gehört. Aber es läfst sich nicht bezweifeln, dafs es bei Einführung einer neuen Untersuchungsmethode in die tägliche Praxis des Chemikers vor allem darauf ankommt, die dazu nötigen Werkzeuge so zu gestalten, dafs er ihre Wirkungsweise von vornherein übersehen kann, dafs dieselbe in Zusammenhang steht mit der sonst bei ihm üblichen Art des Arbeitens. Nur dann wird man darauf rechnen können, dafs er einer solchen Methode von vornherein Vertrauen entgegenbringt und sich mit Bereitwilligkeit ihr zuwendet.

Bei der von Vierordt empfohlenen Methode des Doppelspaltes,

welcher wir aus praktischen Gründen den Vorzug vor den Polarisationsspektrophotometern geben, wird die Lichtschwächung der nicht durch die Lösung gegangenen Strahlen durch eine entsprechende Verengerung derjenigen Hälfte des Spaltes, auf welche sie fallen, bewirkt. Hier ist der Vorgang der Lichtschwächung sehr klar ersichtlich und durch das Ablesen der Spaltbreite erhält man direkt die Gröfse der Lichtschwächung. Nur ist der Doppelspalt ein sehr empfindlicher Mefsapparat und es mufs von dem Chemiker, welcher ihn benutzt, verlangt werden, dafs er vor Beginn seiner Untersuchungen stets prüfe, ob sein Doppelspalt noch in vollkommener Ordnung sei, d. h. ob die beiden Hälften desselben bei Einstellung auf Null vollkommen geschlossen sind und ob bei gleich weiter Öffnung beider Hälften die beiden Hälften des Spektrums gleiche Helligkeit besitzen. So einfach und selbstverständlich diese Forderungen sind, so mögen sie dennoch manchmal von dem ausübenden Chemiker vernachlässigt und so ein zuverlässiges Ergebnis seiner spektrophotometrischen Bestimmung in Frage gestellt werden.

Die bisher angeführten Gründe haben uns dazu veranlafst, zunächst eine einfachere Entwickelung der Grundlagen der quantitativen Spektralanalyse zu suchen. Dabei wurden wir dann weiter auf eine experimentelle Anordnung geführt, welche dem von uns eingeschlagenen Gedankengange entspricht und gleichzeitig, nach unserer Meinung, den ausübenden Chemiker mehr anmuthen wird als die bisherigen Anordnungen.

Neue Methode der quantitativen Spektralanalyse.

Es ist von vornherein klar, dafs wir bei unserer Entwickelung von denselben Grundsätzen ausgehen müssen wie bisher und dafs es sich nur um eine andere Anordnung dabei handeln kann. Diese Grundsätze sind einerseits das Lambertsche Gesetz und andererseits die Annahme, dafs die Konzentration auf das eine Lösung durchdringende Licht in derselben Weise wirkt wie die Dicke derselben. Wir haben diesen Zusammenhang bereits in Vorstehendem ausführlich dargelegt und wiederholen nur, dafs die Gröfse der Lichtschwächung genau die gleiche ist bei einer Lösung von der Konzentration c in der Dicke m, oder bei einer solchen von der Konzentration m und der Dicke c.

Es sei also wieder wie früher unter J die Intensität des auffallenden Lichtes, unter J' diejenige verstanden, welche nach Durchstrahlung der Schicht einer Lösung von der Dicke m und der Kon-

zentration c noch vorhanden ist. Bei der Durchstrahlung einer Lösung desselben Körpers in der Dicke 1 und der Konzentration 1 möge das Licht auf $\frac{1}{n}$ seiner ursprünglichen Intensität heruntergebracht werden.

Dann können wir sofort setzen

$$J' = \frac{J}{n^{m \cdot c}}. \tag{7}$$

Nimmt man nun an $J' = \frac{J}{x}$, so erhält man

$$\frac{J}{x} = \frac{J}{n^{m \cdot c}}$$

oder

$$x = n^{m \cdot c}$$

$$\log x = m \cdot c \, . \log n$$

$$c = \frac{\log x}{m \cdot \log n} \tag{8}$$

Diese an sich schon einfache Beziehung wird noch leichter zu handhaben, wenn man $x = 10$ setzt, das heifst wenn man eine solche Versuchsanordnung voraussetzt, dafs die Intensität des auf die Lösung fallenden Lichtes durch Absorption in der Lösung gerade auf $^1/_{10}$ ihres ursprünglichen Wertes gebracht wird. Dann wird $\log x = 1$ und

$$c = \frac{1}{m \log n}.$$

Hierin ist $\log n$ für ein und denselben Körper eine Konstante, denn es wurde $\frac{1}{n}$ als Schwächungskoëffizient einer Lösung von der Dicke 1 und der Konzentration 1 definiert. Wir bezeichnen infolgedessen n als das „**spezifische Lichtabsorptionsvermögen**" der Substanz und können die Gröfse $\frac{1}{\log n}$ als Konstante k bezeichnen. Dann ist

$$c = \frac{k}{m}, \tag{9}$$

d. h. es kann die Konzentration einer Lösung durch Messung ihrer Schichtendicke bestimmt werden. Zu dem Zwecke mufs k bekannt sein. Es wird leicht ermittelt durch eine Messung an einer Lösung von bekannter Konzentration c, daraus findet sich

$$k = m \, . \, c. \tag{10}$$

Die von uns zunächst als k bezeichnete Gröfse ist nun keine neue Konstante, sondern sie ist genau dasselbe, wie das von VIER-

ORDT mit A bezeichnete Absorptionsverhältnis. Das geht aus folgender Überlegung hervor.

Es war die Gleichung (8)

$$c = \frac{\log x}{m \log n},$$

also

$$\frac{1}{\log n} = k = \frac{c}{m \log x}. \tag{11}$$

Hält man sich nun gewärtig, dafs bei Definition des VIERORDTschen Absorptionsverhältnisses immer eine Dicke $m = 1$ vorausgesetzt war, so würde in dem Ausdruck rechter Hand in der Gleichung (11) nur $\frac{c}{\log x}$ nachbleiben. Das ist aber dieselbe Gröfse, welche in Gleichung (5) mit A bezeichnet worden ist, nämlich das Verhältnis der Konzentration zum negativen Logarithmus der übrigbleibenden Lichtstärke; $\log x$ ist in der That der negative Logarithmus der von uns mit $\frac{1}{x}$ bezeichneten übrigbleibenden Lichtstärke. Deshalb können wir k durch das bekannte und durch Versuche über viele Körper bereits ermittelte A ersetzen[1] und schreiben

$$c = \frac{A}{m}, \tag{9a}$$

ebenso wie A gefunden wird aus der Gleichung

$$A = c \, . \, m. \tag{10a}$$

Wenn also die Konstante A bereits bekannt oder durch Messung nach dem im folgenden zu beschreibenden Verfahren mit Hilfe von Gleichung (10a) aus einer Lösung von bekannter Konzentration und gemessener Dicke bestimmt ist, so kann man durch alleinige Bestimmung derjenigen Schichtendicke m, durch welche eine Lichtschwächung auf $^1/_{10}$ ihres ursprünglichen Wertes bewirkt wird, auf einfache Weise aus Gleichung (9a) die Konzentration c der untersuchten Lösung bestimmen.

Für die experimentelle Anordnung eines dahingehenden Versuches handelt es sich also um zweierlei: man mufs die Anordnung so treffen, dafs bei Helligkeitsgleichheit eine Schwächung der ur-

[1] Es ist vornehmlich die Rücksicht darauf, das grofse Material, welches bereits in Bezug auf die Kenntnis der VIERORDTschen Gröfse A vorliegt, ohne weiteres benützen zu könen, weshalb wir in Gleichung (8) $x = 10$ angenommen haben. Um die von uns gewünschte einfache Beziehung zu erhalten, hätte es offenbar genügt, wenn man die Gröfse x überhaupt nur als eine in allen Fällen konstante annahm und für deren Wert irgend eine Zahl setzte, welche aus irgend einem praktischen Grunde den Vorzug vor allen anderen verdiente.

sprünglichen Lichtmenge auf $^1/_{10}$ stattfindet und man mufs die Dicke der durchstrahlten Schicht in weitem Mafs variieren können, um Helligkeitsgleichheit herzustellen, sowie endlich diese Dicke messen.

Der ersten Bedingung wird dadurch entsprochen, dafs von vornherein die eine Hälfte des im Gesichtsfelde des Beobachtungsfernrohres des Spektrophotometers erscheinenden Spektrums genau 10 mal so hell erscheint als die andere. Läfst man dann das Licht, welches die ursprünglich hellere Hälfte beleuchtet, durch die Schicht der Lösung gehen und stellt ihre Dicke m so ein, dafs nunmehr Helligkeitsgleichheit in beiden Hälften des Spektrums stattfindet, so hat die Lösung thatsächlich die Helligkeit auf $^1/_{10}$ heruntergebracht und ihre Konzentration ergiebt sich aus der einfachen Gleichung $c = \frac{A}{m}$.

Um von Anfang an das erforderliche Helligkeitsverhältnis von 1 : 10 in den beiden Spektralhälften herzustellen, kann man an einem der üblichen Polarisationsspektrophotometer den polarisierenden Mitteln die entsprechende Einstellung geben, und ebenso bei einem Spektrophotometer mit VIERORDTschem Doppelspalt (Universalspektralapparat[1] die eine Spalthälfte auf eine 10 mal so grofse Breite einstellen wie die andere.

Dann würde es also nur noch darauf ankommen, eine Flüssigkeitszelle mit variabler Dicke der Schicht zu benutzen. Denkt man sich dieselbe horizontal angeordnet, so kommt man auf den Gedanken eines keilförmigen Gefäfses, welches mit der betreffenden Lösung gefüllt und vor der einen Hälfte des Spaltes in horizontaler Richtung bewegt wird. Natürlich müfste vor der anderen Hälfte in derselben Weise ein ebenso gestalteter, aber mit der Lösungsflüssigkeit gefüllter Keil bewegt werden.

Denkt man an eine derartige Anordnung, dafs die Lösung und die Lösungsflüssigkeit wie bei einem gewöhnlichen Kolorimeter sich in vertikal aufgestellten Mensuren befinden, in denen die Höhe der Schicht auf irgend eine Weise verändert werden kann, so könnte man vor jede Hälfte des Spaltes ein Vergleichsprisma setzen und die beiden Mensuren seitswärts aufstellen, oder wie in dem LUMMER-BRODHUNschen Spektrophotometer[2] zwei Kollimatoren mit je einem Spalt benützen, oder auch nach der von P. SCHOTTLÄNDER[3] vor-

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1886) **19**, 2739.
[2] *Zeitschr. Instrum. Kunde* (1892) **12**, 132.
[3] *Zeitschr. Instrum. Kunde* (1889) **9**, 98.

geschlagenen Art den Kollimator durch eine horizontal in der optischen Achse liegende Scheidewand in zwei halbe Kollimatoren teilen. Alle diese Anordnungen sind möglich und anwendbar, wenn man nur dafür sorgt, dafs von vornherein auf beide Flüssigkeiten die gleiche Lichtmenge auffällt, und bei ihnen allen geniefst man den Vorteil des entwickelten einfachen Zusammenhanges zwischen Schichtendicke und Konzentration.

Wir haben gemeint, dafs die folgende Anordnung besondere Vorteile gewähre.

Beschreibung des neuen Spektrokolorimeters.

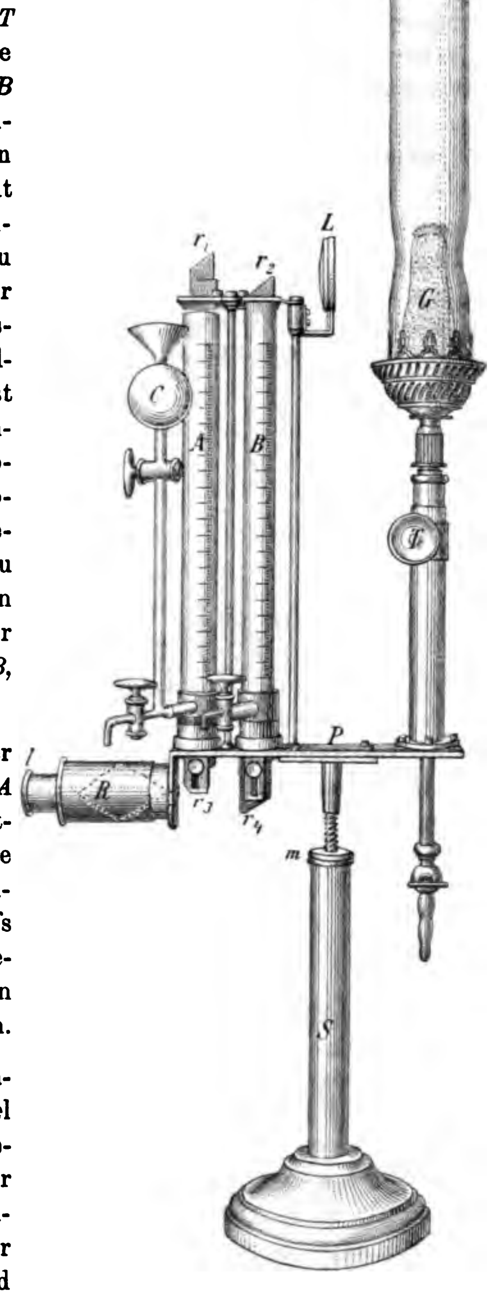
Die auf einem schweren Fufs befindliche Säule *S* trägt eine Platte *P*, auf welcher die beiden Mensuren *A* und *B* aufgestellt werden. Dieselben besitzen eine Teilung in der Länge von 25 cm, der Cylinder *B* hat nur einen gewöhnlichen Hahn zum Ablassen der Flüssigkeit, der Cylinder *A* aber aufser einem solchen, stärkeren Erniedrigungen der Oberfläche dienenden Hahn, die seitlich angebrachte Vorrichtung *C*, durch welche das Niveau in engeren Grenzen verändert werden kann.

Über den beiden Mensuren befinden sich die beiden Reflexionsprismen r_1 und r_2, unter ihnen die beiden Prismen r_3 und r_4 und vor diesen letzten in dem Rohre *D* ein Hüfnersches Reflexionsprisma[1] *R*. Die Strahlen der Gasflamme *G*, als welche ein gewöhnlicher Argandbrenner oder besser noch ein Auerbrenner dient, fallen, nachdem die Flamme durch den Triebknopf *T* in die richtige Höhe gestellt worden ist, durch die Linse *L* auf die beiden Reflexionsprismen r_1 und r_2, nach Reflexion an deren Hypotenusenflächen durch die Flüssigkeiten in den beiden Mensuren *A* und *B* und nach nochmaliger totaler Reflexion an den Hypotenusenflächen der Prismen r_3 und r_4 auf das Reflexionsprisma *R*: aus diesem treten sie so aus, dafs das Auge durch eine aufgesetzte Lupe *l* zwei eng benachbarte Felder erblickt, welche nur durch die vordere feine Kante des Prismas *R* getrennt werden.

In der bisher beschriebenen Form kann nun der Apparat als gewöhnliches Kolorimeter benutzt werden. Man überzeugt sich zunächst, bevor die Mensuren *A* und *B* eingesetzt werden, dafs beim Hineinblicken in die Lupe *l*, mittels welcher die vordere Kante des Prismas *R* scharf eingestellt wird, die beiden Felder gleich hell er-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) **3**, 562.

scheinen; ist solches nicht der Fall, so kann man es durch Heben oder Senken des Brenners *G* mittels des Triebknopfes *T* bewirken. Nun füllt man die beiden Mensuren *A* und *B* mit den beiden auf ihre Konzentration zu vergleichenden Lösungen, wobei man gut thut, die stärker konzentrierte in die Mensur *A* zu füllen. Dann kann in der Mensur *B* die Vergleichslösung bis zum höchsten Teilstrich 25 reichen. Man ist daran natürlich nicht gebunden, ja bei dunkleren Lösungen kann es vielleicht sogar notwendig sein, eine geringere Schichtendicke zu benutzen; man wählt dann irgend eine andere Höhe der Flüssigkeit im Cylinder *B*, etwa 10, 15 oder 20 cm.



Sodann wird die Höhe der Lösung in der Mensur *A* durch den angebrachten seitlichen Abflufshahn, sowie endlich durch die Vorrichtung *C* so eingestellt, dafs die durch die Lupe *l* betrachteten beiden Felder in gleicher Helligkeit erscheinen.

Wir leiten hier noch einmal die bekannte und viel benutzte Formel über die Beziehung zwischen Dicke der Flüssigkeitsschicht und Konzentration ab, einesteils der Vollständigkeit halber, und

dann auch, um sie in Zusammenhang mit unseren vorstehenden Entwickelungen zu bringen.

Es seien die Schichtendicken in den beiden Cylindern m_1 und m_2, die zugehörigen Konzentrationen der Lösungen c_1 und c_2 und die übrigbleibenden Lichtstärken J_1 und J_2, während die Helligkeit des auf die Oberfläche beider Lösungen fallenden Lichtes J ist.

Dann ist entsprechend der Gleichung (7)

$$J_1 = \frac{J}{n^{m_1 c_1}},$$

$$J_2 = \frac{J}{n^{m_2 c_2}}.$$

Sind die übrigbleibenden Lichtstärken durch entsprechende Veränderung der Schichtenhöhen einander gleich gemacht, also $J_1 = J_2$, so ist

$$\frac{J}{n^{m_1 c_1}} = \frac{J}{n^{m_2 c_2}},$$

also

$$m_1 c_1 = m_2 c_2$$

oder

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{c_2}{c_1},$$

d. h. bei zwei verschieden konzentrierten Lösungen desselben Körpers in derselben Lösungsflüssigkeit sind Schichtendicke und Konzentration einander umgekehrt proportional unter der Voraussetzung, dafs die Schichtendicken so eingestellt sind, dafs beide Lösungen die gleiche Lichtabsorption ausüben.

Ist c_1 bekannt, so findet sich also durch Herbeiführung gleicher Helligkeit in den beiden Cylindern die unbekannte Konzentration c_2 aus der einfachen Beziehung

$$c_2 = \frac{m_1}{m_2} c_1 . \qquad (12)$$

Soll der beschriebene Apparat zu quantitativ-spektralanalytischer Untersuchung benutzt werden, so wird der Cylinder B mit der Lösungsflüssigkeit gefüllt, der Cylinder A dagegen mit der zu untersuchenden Lösung.

Dann wird der kolorimetrische Apparat vor den Spalt eines Spektrophotometers gestellt, nachdem zuvor die Lupe l entfernt worden ist. Es kann dann die vordere Kante des Reflexionsprismas R in unmittelbare Berührung mit den Spaltschneiden gebracht werden, so dafs ihr Bild, welches die Trennungslinie der beiden Spektren-

hälften im Gesichtsfelde bildet, gleichzeitig mit dem Bilde des Spaltes scharf erscheint. Es kann ferner durch Hebung oder Senkung des ganzen kolorimetrischen Apparates, welches durch Drehen der Mutter *m* an der Tragsäule *S* bewirkt wird, die andere Kante des Reflexionsprismas *R* genau in die Mitte der Länge des Spaltes gebracht werden.

Wie bereits oben angedeutet, müssen dann die Lichtregulierungseinrichtungen des Spektrophotometers — sei es der Vierordtsche Doppelspalt oder etwaige Polarisationseinrichtungen — so eingestellt werden, dafs die der oberen Spalthälfte entsprechende Spektrumhälfte im Gesichtsfelde von vornherein nur $^1/_{10}$ so hell ist, wie die der unteren Spalthälfte entsprechende. Man ersieht nämlich aus dem Verlauf der Strahlen, dafs die durch den mit der Lösungsflüssigkeit zu füllenden Cylinder *B* tretenden Lichtstrahlen beim Austritt aus dem Reflexionsprisma *R* sich oberhalb der Mittelkante befinden, die durch die Lösung selbst im Cylinder *A* dagegen unterhalb derselben.

Hierauf ist die Höhe der Lösung im Cylinder *A* mittels des Hahnes und der Einstellungsvorrichtung *C* so einzustellen, dafs die beiden Hälften des im Gesichtsfelde abgeblendeten Spektralbezirkes die gleiche Helligkeit haben. Es empfiehlt sich, um ganz genaue Resultate zu erzielen, nach der in dieser Weise vorläufig bewirkten Einstellung, die Höhe der Lösungsflüssigkeit im Cylinder *B* auf den gleichen Betrag zu bringen, wie diejenige der Lösung im Cylinder *A*, und um eine nochmalige wahrscheinlich nur sehr geringe Veränderung der Schichtendicke im Cylinder *A* zu bewirken.

Liest man nun die Höhe der Lösung im Cylinder *A* mit *m* ab, so ist die Konzentration der Lösung nach Gleichung (9a)

$$c = \frac{A}{m}$$

auf höchst einfache und übersichtliche Weise bestimmt.[1]

---

[1] Durch das Ableben meines Bruders ist es nicht möglich geworden, die Brauchbarkeit des beschriebenen Apparates vor dieser Veröffentlichung durch Versuche darzuthun und durch Mitteilung solcher Versuchsergebnisse zu belegen. Es mufs dieses deshalb anderen Fachleuten überlassen bleiben, welche den in Obigem mitgeteilten Gedanken ihr Interesse zuwenden wollen.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Juni 1895.

Über die Darstellung von Zinntetrachlorid in grofsen Quantitäten.

Von

RICHARD LORENZ.

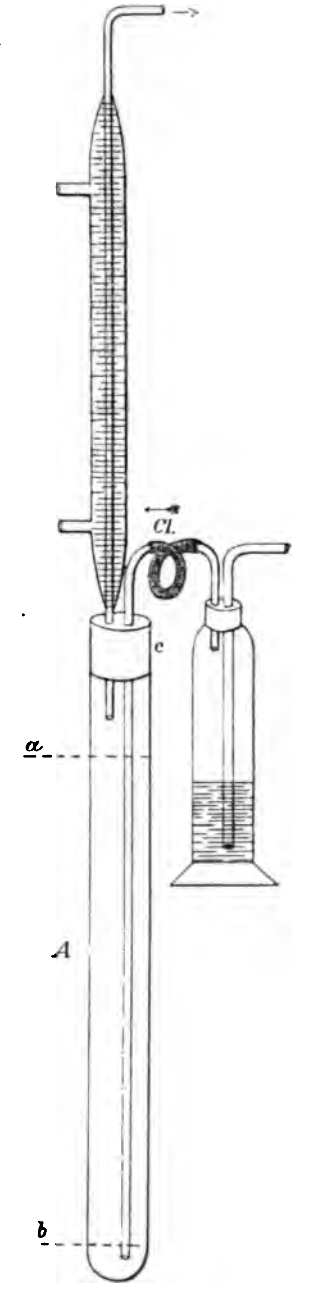
Mit 1 Figur im Text.

Die Thatsache, dafs Brom bei gewöhnlicher Temperatur besser auf Zinn reagiert als bei höherer Temperatur, welche ich kürzlich zur Ausarbeitung einer Methode zur Darstellung von Zinntetrabromid in grofsen Quantitäten benutzt habe,[1] lenkte meine Aufmerksamkeit auf eine analoge Darstellungsweise des Tetrachlorids. In allen Handbüchern wird angegeben, dafs man zur Darstellung von Zinntetrachlorid Chlor über geschmolzenes Zinn leiten soll, und es wird wohl zur Darstellung dieses Präparates meist in dieser Weise verfahren. Im hiesigen Laboratorium wurde die Methode so ausgeführt, dafs man Zinn in einer Retorte, die mit einer zu kühlenden Vorlage in Verbindung stand, einschmolz und dies in einem Strom trockenen Chlorgases womöglich so behandelte, dafs in der Retorte eine Flammenerscheinung am Gasentbindungsrohre eintrat. Stets habe ich mich hierbei über die schlechte Ausbeute an Zinntetrachlorid gewundert. Frhr. v. WECHMAR hat es nun auf meine Veranlassung übernommen, die bisherige Methode so abzuändern, dafs man das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur auf granuliertes Zinn einwirken lassen kann, und ich bemerke, dafs dies von demselben überraschenden Erfolge begleitet war, wie bei der Darstellung des Tetrabromids.

Wir füllten zunächst einen grofsen über 1 l fassenden Glasrundkolben mit Zinngranalien, befestigten durch einen doppelt durchbohrten Kork an ihn einen Rückflufskühler und ein Gaseinleitungsrohr, welches bis nahe an den Boden des Kolbens herabragte. Sobald man Chlor einleitete, begann bei gewöhnlicher Temperatur eine starke und lebhafte Einwirkung auf das Zinn, und es sammelten sich am Boden des Gefäfses gröfsere Mengen von flüssigem Tetra-

[1] *Diese Zeitschr.* **9**, 365.

chlorid in kurzer Zeit an. Der Kolben enthielt hierbei nicht die Spur von Chlorgas, die Temperatur stieg kaum bis zum Siedepunkt des Tetrachlorids. Im Innern des Kolbens traten aber so starke Überhitzungen auf, dafs das Zinn teilweise schmolz und ein Zerspringen des Apparates zu befürchten war. Als schliefslich das gebildete Zinntetrachlorid ins Sieden gekommen war, bemerkte man, dafs dort, wo Chlor, Zinntetrachloriddämpfe und Zinn gleichzeitig vorhanden waren, die Einwirkung am lebhaftesten vor sich ging.



Nach diesen Erfahrungen und bei gleichzeitiger Anwendung eines passenden Apparates gestaltet sich nun das Verfahren zur Darstellung von Zinntetrachlorid folgendermafsen:

Man wendet ein einseitig zugeschmolzenes Rohr an von 5 oder 6 cm Weite und etwa 75 bis 100 cm Länge (in der Figur mit *A* bezeichnet). Das Rohr ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen abgeschlossen, durch dessen eine Bohrung der Rückflufskühler befestigt ist, durch dessen andere Bohrung ein Gasentbindungsrohr bis nahe an den Boden herabragt. Das Rohr wird bis obenhin mit Zinngranalien angefüllt (*a*) und zweckmäfsig mit so viel Zinntetrachlorid gefüllt, dafs das Mündungsende des Gasentbindungsrohres davon bedeckt ist (*b*). Man leitet nun bei gewöhnlicher Temperatur trockenes Chlor ein. Das Verschwinden des Chlors ist ein ungemein vollkommenes, es ist keine Spur von Chlor in dem Rohre *A* zu bemerken. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Chlorstrom eingeführt werden kann, ist eine fast unbegrenzte.

Man reguliert den Strom aber am besten so, dafs das vorhandene und gebildete Zinntetrachlorid nicht allzuheftig ins Sieden

gerät. Die Zunahme des gebildeten Produktes ist von Minute zu Minute bemerkbar, bald wird der Gegendruck der Flüssigkeitssäule so grofs, dafs es notwendig ist, das Gasentbindungsrohr bei *c* etwas herausziehen. Die Zinngranalien werden sehr rasch verbraucht und rutschen allmählich, ohne zu schmelzen, immer mehr und mehr herab. Der Kühler ist für gewöhnlich aufser Thätigkeit, nur wenn das Rohr schon sehr voll wird, beginnt seine Funktion. Das gebildete Produkt wird abgegossen und destilliert, eine Reinigung behufs Entfernung von anhaftendem Chlor ist nicht erforderlich. Es zeigt sofort den normalen Siedepunkt von 114°.

Nach der vorliegenden Methode kann man mit Leichtigkeit im Verlauf einiger Stunden $1^1/_2$—2 kg des Tetrachlorides herstellen.

Göttingen, Universitätslaboratorium, Juni 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Juni 1895.

Über Molybdändihydroxylchlorid.

Von

AD. VANDENBERGHE.[1]

Mit 4 Figuren im Text.

Beim Erhitzen von Molybdänsäureanhydrid im Chlorwasserstoffstrom auf 150—200° sublimiert in guter Ausbeute ein weifser Körper. Diese Verbindung wurde zuerst dargestellt und untersucht von DEBRAY,[2] welcher dieselbe als Additionsprodukt betrachtete und dafür die Formel MoO_3. HCl oder $MoO_2Cl.HO$ aufstellte. (Das Äquivalent des Molybdäns zu 48 angenommen).

In den anorganischen Lehrbüchern findet man neben den Additionsformeln MoO_3. 2HCl und MoO_2Cl_2. H_2O oft eine rationelle Formel $O=Mo(OH)_2Cl_2$, welche indessen meistens mit einem Fragezeichen versehen ist.

LOTHAR MEYER[3] hält den Körper von DEBRAY „nach Analogie der aus SO_3 und HCl entstehenden Verbindung SO_2OHCl für ein Hydroxylchlorid des Molybdäns, $MoO(OH)_2Cl_2$."

Beim Studium der Einwirkungsprodukte von Wasserstoffsäuren auf Molybdänsäureanhydrid bemerken EDGARD SMITH und VICTOR OBERHOLTZER[4] über den Körper von DEBRAY: „DEBRAY machte zuerst auf die Thatsache aufmerksam, dafs bei der Einwirkung von Salzsäure auf Molybdänsäure, die bis 150°—200° erhitzt war, ein sehr flüchtiges krystallinisches Produkt von der Zusammensetzung MoO_3. 2HCl entsteht. Letztere könnte auch durch die Formel $Mo(OH)_2Cl_2$ dargestellt werden, so dafs dieses flüchtige Produkt als ein Molybdänhydroxylchlorid zu betrachten wäre. Indem wir die fragliche Zusammensetzung vorläufig unberichtigt liefsen....".

Die Konstitution dieser Körper ist also noch aufzuklären.

---

[1] Nach dem Manuskript des Verf. deutsch von EDMUND THIELE, München.
[2] *Compt. rend.* **46**, 1098.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **6**, 991.
[4] *Diese Zeitschr.* **4**, 236.

Da der flüchtige Körper nicht allein in Äther,[1] sondern auch in Aceton, Alkoholen und Estern löslich ist, habe ich die Molekulargröfse dieses Körpers zu bestimmen gesucht. Nach der Siedepunkts- und Gefrierpunktsmethode wurden Bestimmungen mit Äther, Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig und Wasser als Lösungsmittel ausgeführt.

Darstellung des Körpers von Debray.

Der zu untersuchende Körper wurde durch Erhitzen von Molybdänsäureanhydrid in einem trockenen Salzsäurestrom dargestellt. Letzterer wurde erhalten nach der Methode von Hofmann,[2] durch Eintropfenlassen von konzentr. Schwefelsäure in konzentrierte Salzsäure. Ich habe mir bei dieser Gelegenheit einen besonderen Apparat für die Darstellung der Salzsäure auf diesem Wege konstruiert, dessen Anordnung[3] aus nachstehender Zeichnung erkennbar wird. (Fig. 1.)

Das so erhaltene Salzsäuregas wurde dann gewaschen und mit Chlorcalcium und Schwefelsäure getrocknet und durch ein 80 cm langes und 2 cm weites Rohr aus böhmischem Glas geleitet. Das Molybdänsäureanhydrid befand sich in einem Schiffchen in der Röhre, und diese Stelle wurde mit Hilfe eines Luftbades auf einer Temperatur von 200° erhalten. Die Reaktion verläuft unter diesen Bedingungen vollkommen glatt, und die sublimierende Molybdänverbindung setzt sich in der Nähe des Schiffchens ab. Wenn die erste Hälfte der Röhre auf diese Weise mit dem Produkt angefüllt ist, rückt man die Flamme vor und beschleunigt den Gasstrom, um das Sublimat nach dem vorderen Teil der Röhre zu treiben. Das Sublimat, welches sich im Beginn der Operation bildet, ebenso wie das, welches beim raschen Erhitzen abgelagert wird, ist glänzend weifs. Bildet sich der Körper bei langsamer Abkühlung, so stellt er sich unter der Form kompakter schöner Nadeln von blafsgelber Farbe dar.

Falls sich die Röhre verstopft, so genügt ein Klopfen oder leichtes Erhitzen, um die Stelle wieder frei zu machen. Nach Verlauf von $^3/_4$ Stunden ist die Röhre fast ganz gefüllt. Man vertreibt dann nach dem Abkühlen die Salzsäure durch trockene Luft, nimmt das Schiffchen heraus und führt die Substanz schnell in eine Röhre mit eingeschliffenem Stopfen über, da sie sehr hygroskopisch ist.

[1] Péchard, *Compt. rend.* **114**, 173.
[2] Hofmann, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1**, 272.
[3] *Chemiker-Zeitg.* (1895), 19.

Molekulargewichtsbestimmungen vermittelst der Siedemethode.

Zur Bestimmung der Erhöhung des Siedepunktes von Äther, Aceton, Methyl- und Äthylalkohol durch den DEBRAY'schen Körper wurde

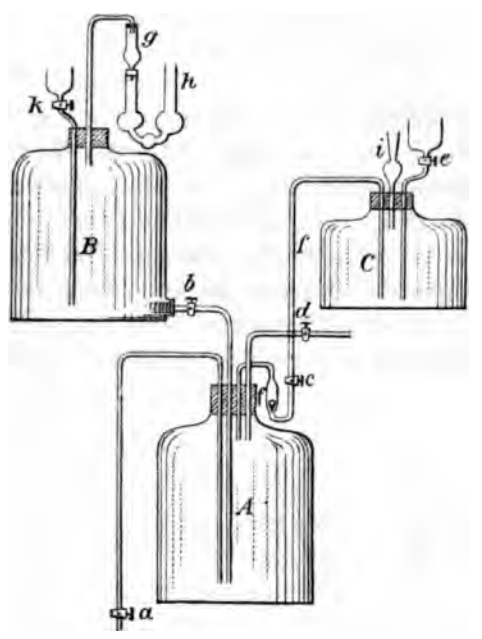


Fig. 1.

(*A* enthält Salzsäure. *B* dient zur Aufnahme der Salzsäure, wenn der Apparat nicht benutzt wird. *C* ist mit Schwefelsäure gefüllt. *a*, *b*, *c*, *d*, *e* und *k* stellen eingeschliffene Glashähne vor; *f* ein Schwimmerventil; *i* und *g* sind Chlorcalciumrohre; das U-förmig gebogene Rohr *h* enthält Wasser zur Absorbierung von etwa aus *B* entweichenden Chlorwasserstoffdämpfen. Das letztere Rohr kann auch durch einen KEKULÉ'schen Apparat ersetzt werden. Zur Gasentwickelung öffnet man die Hähne *c* und *d* und setzt den Heber *s* durch Ansaugen an *d* in Wirksamkeit. Der Heber kann auch gefüllt werden, indem man *i* mit dem Finger verschliefst, während durch *e* Schwefelsäure zugegeben wird. Sobald der Druck in *A* zu stark wird, drängt das Gas die Schwefelsäure und den Schwimmer *f* zurück; letzterer verhindert einen Austritt von Gas und läfst einen weiteren Zuflufs der Schwefelsäure nicht zu. Nimmt der Druck in *A* ab, so hebt sich der Schwimmer und gestattet eine weitere Einwirkung der Schwefelsäure auf die Salzsäure in *A*. Um die Gasentwickelung aufzuheben, schliefst man die Hähne *c* und *d* und öffnet den Hahn *b*.)

ein Apparat verwandt, der einige kleine Abänderungen vom BECKMANN'schen[1] Apparat zeigte. Alle Korkverbindungen waren durch

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 15, Heft 4.

eingeschliffene Glasteile ersetzt (Fig. 2, *a*, *b*, *c*). Beim Wägen wurden *a* und *b* durch eingeschliffene Glasstopfen ersetzt. Korkstopfen, die längere Zeit im Soxhlet-Apparat mit Äther behandelt waren, gaben an die Lösungsmittel doch noch organische Substanzen ab, welche auf die Molybdänverbindung eine reduzierende Wirkung hatten. Die stark hyproskopischen Eigenschaften des Körpers erschweren die Ausführung des Versuches, und oft ändert sich der Körper in der kurzen Zeit, welche für die Einführung in den BECKMANN'schen Apparat notwendig ist. Ich habe folgendes Verfahren dabei angewandt: Die Substanz wurde in einem Röhrchen von nachstehender Form abgewogen (Fig. 3).[1] Im Augenblick des Einwerfens in den Siedeapparat werden beide Stopfen entfernt. Das Lösungsmittel kann so leicht in die Röhre eindringen, die Anhäufung einer konzentrierten Lösung am Grunde des Wägerohres wird vermieden und es wird schnell eine gleichmäfsig konzentrierte Lösung erzielt.

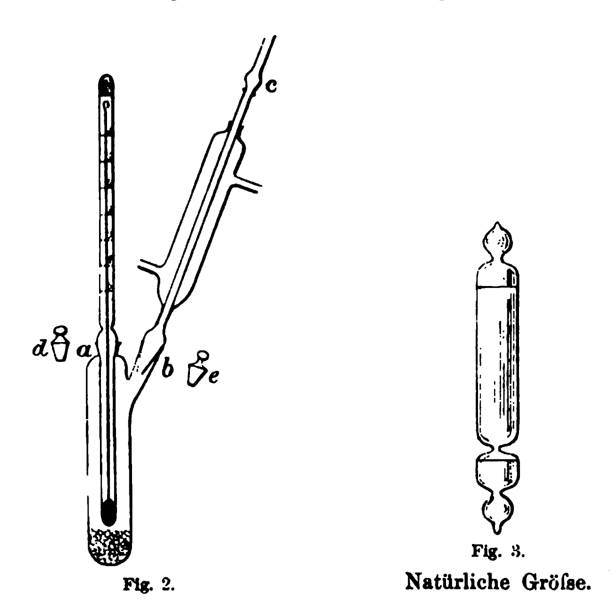


Fig. 2.

Fig. 3.
Natürliche Gröfse.

Für die Berechnungen diente die Formel: $M = K\frac{p}{L\,t}$. (M = Molekulargewicht, K = molekulare Siedepunktserhöhung, p = Gewicht der Substanz, L = Gewicht des Lösungsmittels, t = Siedepunktserhöhung).

[1] Beide Apparate waren mit grofser Sorgfalt von GEHRARDT in Bonn verfertigt.

Wenn der untersuchte Körper eine wirkliche Atomverbindung ist, würde sich das Molekulargewicht 217 berechnen. Ist derselbe ein Additionsprodukt, so würden sich die Werte auf 108.5 oder 72.3 erniedrigen, je nachdem die Konstitution durch die Formeln $MoO_2Cl_2.H_2O$ oder $MoO_2(OH)Cl.HCl$ oder $MoO_3.2HCl$ auszudrücken ist.

Die Mittel, welche wir besitzen, um zwischen einer Atomverbindung und Molekularverbindung zu entscheiden, sind nicht immer ausreichend. Als bestes Mittel galt die Bestimmung der Dampfdichte und Beziehung derselben auf das Avogadro'sche Gesetz. Doch hat dies Verfahren nur beschränkte Anwendung, da die meisten Körper, welche wir als Additionsprodukte betrachten, nicht ohne Zersetzung vergast werden können. Man hat dann die Gesetze der Lösung zur Hilfe herangezogen. Nach der Theorie von Van't Hoff ist das Gesetz von Avogadro auch auf verdünnte Lösungen anwendbar. Auch ist es bekannt, dafs die meisten Lösungsmittel eine gröfsere dissoziierende Kraft haben, als selbst das Vakuum. — Nernst schreibt hierüber:

„Viele Lösungsmittel besitzen also eine gröfsere dissoziierende Kraft als das Vakuum, und hieraus ergiebt sich das praktische Resultat, dafs die nach den Raoult'schen Methoden ausgeführten Messungen häufig sicherer zur Kenntnis des normalen Molekulargewichts (wenn man unter diesen das kleinste versteht, welches der betreffende Stoff ohne völlige Auflösung des Molekularverbandes annehmen kann) führen, als eine Gasdichtebestimmung.“[1]

Hier geben also die Methoden von Raoult und Beckmann ein Hilfsmittel, um zwischen Molekular- und Atomverbindung zu unterscheiden. Auf diese Weise fand man, dafs die Alaune, Vitriole und Karnallite sich wie additionelle Verbindungen verhalten, während die Doppelcyanide, Chloroplatinate, Fluorsilicate und Chloromercurate sich als Atomverbindungen erwiesen.

Bei der vorliegenden Molybdänverbindung sind diese Methoden jedenfalls auch anwendbar. Wenn der Körper eine Atomverbindung ist, wird sein Molekül in sehr verdünnter Lösung, vorausgesetzt, dafs eine hydrolytische Spaltung nicht eintritt, zwei Volumeinheiten einnehmen, und die Formel $M = K\frac{p}{Lt}$ ($M = 217$) wird anwendbar sein. Ist dagegen der Körper eine Molekularverbindung, so wird sein Molekül 6 oder 4 Volumeinheiten einnehmen, je nachdem seine

[1] Nernst, *Dammer's Handbuch der anorg. Chem.* 1, I, 213.

Konstitution, entsprechend den Formeln: $MoO_3.2HCl$ (2 Vol. + 4 Vol.) oder $MoO_3Cl.HCl$ (2 Vol. + 2 Vol.), oder $MoO_2Cl_2.H_2O$ (2 Vol. + 2 Vol.), ist. Der Wert M in der obigen Gleichung würde dann $\frac{M}{3}$ oder $\frac{M}{2}$ sein.

Die Versuchsreihen ergaben folgende Resultate:

Äther (K = 2110).

Versuch	Bestimmung	*L*	*p*	*t*	*M*
1	1	15.39	0.1825	0.118	**212.0**
	2		0.353	0.232	**208.6**
2	1	17.8	0.19	0.103	**218.7**
3	1	13.95	0.5285	0.349	**229.0**
4	1	13.05	0.2247	0.170	**215.1**

Aceton (K = 1670).

Versuch	Bestimmung	*L*	*p*	*t*	*M*
1	1	14.51	1.44	0.741	**223.7**
2	1	14.35	0.7625	0.376	**236.1**
	2		1.453	0.765	**220.8**

Methylalkohol (K = 920[1]).

Versuch	Bestimmung	*L*	*p*	*t*	*M*
1	1	13.145	1.3235	0.85	**109.0**
	2		2.649	1.715	**108.1**
2	1	15.015	0.1178	0.07	**103.3**
	2		0.249	0.151	**101.3**
3	1	12.37	1.006	0.615	**121.6**
	2		1.7378	1.06	**121.6**
	3		2.0048	1.245	**119.8**
	4		2.428	1.53	**118.7**
	5		2.706	1.71	**118.0**

[1] Parisch und Sulr, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**.

Äthylalkohol (K=1150).

Versuch	Bestimmung	L	p	t	M
1	1	12.32	0.2675	0.16	166.3
	2		0.5838	0.305	175.1
2	1	15.338	0.5365	0.239	168.5
	2		1.1712	0.486	180.8
	3		1.5247	0.628	181.8
3	1	13.945	0.5655	0.281	165.4
	2		0.8713	0.426	168.2
	3		1.2583	0.626	165.6
	4		1.4961	0.736	166.7
4[1]	1	12.145	3.014	1.78	160.0

Die mit den ersten beiden Lösungsmitteln erhaltenen Zahlen nähern sich sehr dem theoretischen Wert 217. In Äther und Aceton verhält sich also der DEBRAY'sche Körper wie eine Atomverbindung und es wäre ihm daher die chemische Konstitution: $O=Mo(OH)_2Cl_2$ (Molybdän-Dihydroxylchlorid) zuzuschreiben. Die Einwirkung der Salzsäure auf das Molybdänsäureanhydrid verläuft also analog derjenigen auf das Schwefelsäureanhydrid, mit dem Unterschied, dafs bei dem Molybdänsäureanhydrid zwei Atome Sauerstoff, bei dem Schwefelsäureanhydrid nur ein Atom Sauerstoff ersetzbar ist. Die Sechswertigkeit des Molybdäns wurde bisher aus seiner Analogie mit dem Schwefel, der Existenz des Molybdänsäureanhydrids, und seiner Derivate abgeleitet; direkt durch das Experiment war sie bisher nicht nachgewiesen, ein Mangel, den die vorliegenden Bestimmungen aufheben.

Die bei Anwendung von Methyl- und Äthylalkohol als Lösungsmittel erhaltenen zu kleinen Molekulargewichte erklären sich leicht mit der Annahme, dafs der Körper dissoziiert ist in die Ionen Cl und MoO_3H_2Cl. Die meisten Salze werden bei Lösung in Methylalkohol dissoziiert, und es ist bekannt, dafs diese Dissoziation bei Anwendung von Alkoholen als Lösungsmittel um so mehr abnimmt, je gröfser die Kohlenstoffkette des Alkohols ist. Dies zeigt sich

[1] Bei diesem Versuch wurde nicht das erwähnte Wägeröhrchen benutzt. Um den Fehler, welcher durch Absorption von Feuchtigkeit während der Wägung entstehen könnte, zu konstatieren, wurde die Substanz direkt aus der Röhre, in welcher sie dargestellt war, in den BECKMANN'schen Apparat eingeführt, die Siedepunktserhöhung abgelesen, und die Substanzmenge gewichtsanalytisch als Molybdänsäureanhydrid bestimmt.

auch an den mit Äthylalkohol als Lösungsmittel erhaltenen Zahlen, welche zwischen denen beim Äther und Aceton, und denen beim Methylalkohol erhaltenen Werten liegen. Es würde von Interesse sein, diese Bestimmungen auf Alkohole mit gröfseren Kohlenstoffketten auszudehnen.

Bei allen Versuchen blieb das Thermometer vollkommen konstant, also war eine chemische Einwirkung des gelösten Körpers auf das Lösungsmittel ausgeschlossen. Wenn die Molybdänverbindung eine Molekularverbindung sein würde, hätte man eine Esterifikation der Alkohole unter Abspaltung von Chlormethyl und -äthyl erwarten können, was jedoch nicht beobachtet werden konnte.

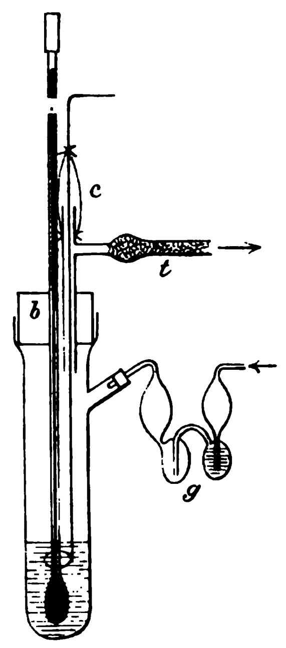


Fig. 4.

(*g* ist ein GEISSLER'scher Kugelapparat, dessen erste Kugel Schwefelsäure enthält; die zweite Kugel ist leer und bezweckt etwa mitgerissene Schwefelsäure zurückzuhalten. *t* Chlorcalciumrohr. *g* Stopfen. *c* Kautschukhülle, die mit dem einen Ende an einer eng anschliefsenden Röhre, durch welche der Rührer geht, mit der anderen an diesen selbst befestigt ist.)

Molekulargewichtsbestimmungen mittels der Gefrierpunktsmethode.

Der für die Gefrierpunktsbestimmungen verwandte Eisessig war von KÖNIG in Leipzig bezogen und extra für kryoskopische Bestimmungen durch fraktionierte Krystallisation gereinigt. Ich habe selbst versucht, aus käuflichem Eisessig auf diesem Wege einen wasserfreien Eisessig zu erhalten, doch war das Produkt niemals so rein, wie das von KÖNIG bezogene. Dieser etwas wasserhaltige Eisessig hat nur bei einigen Bestimmungen gedient, deren Resultate weiter unten folgen.

Ich habe bei den Bestimmungen mit Eisessig den nebenstehend abgebildeten Apparat benutzt, der nur wenig von dem BECKMANN'schen[1] abweicht. Bei diesem befindet sich das Rohr mit Schwefelsäure bei *t*, während der Apparat bei *c* geöffnet bleibt. Sein Trockenapparat besitzt im Innern eine horizontale Platte, welche ein ev.

[1] W. OSTWALD, *Handbuch und Hilfsbuch zur Ausführung physik.-chem. Messungen*, S. 218.

Hineinschleudern von Schwefelsäure verhindert. Meine Anordnung verhindert gleichfalls das Mitgerissenwerden von Schwefelsäure und der Apparat bietet noch den Vorteil, dafs man ihn leicht zusammenstellen kann aus Gegenständen, die in jedem Laboratorium vorhanden sind. Ich ziehe es vor, den Schwefelsäuretrockenapparat in der Höhe der seitlichen Ansatzröhre anzubringen, um noch sicherer jede Spur Feuchtigkeit, welche beim Einfüllen der Substanz mit hineingebracht werden könnte, zu entfernen.

Die Substanz wird eingeführt, indem der Stopfen *b* gelüftet wird. Den Berechnungen liegt die Formel $M = K\frac{p}{Lt}$ zu Grunde. (M = Molekulargewicht, K = molekulare Erniedrigung, p = Gewicht der Substanz, L = Gewicht des Lösungsmittels, t = Gefrierpunktserniedrigung.)

Eisessig (wasserfrei) (K = 3880).

Versuch	Bestimmung	L	p	t	M
1	1	13.84	0.675	1.655	**114.4**
	2		1.4575	3.33	**122.6**
2	1	12.118	0.171	0.470	**116.5**
	2		0.411	1.128	**116.7**
	3		0.6755	1.851	**116.9**
3	1	11.74	0.207	0.595	**115.0**
	2		0.4856	1.34	**119.1**
	3		0.7216	1.94	**123.0**

Die Resultate sind die gleichen, wie beim Methylalkohol.

Eisessig (etwas wasserhaltig).

Versuch	Bestimmung	L	p	t	M
1	1	40.097	0.825	0.25	**314.1**
	2		1.3775	0.495	**269.16**
	3		2.278	0.91	**242.5**
	4		3.313	1.485	**215.0**
	5		4.067	1.955	**201.0**
	6		5.025	2.83	**171.7**
	7		6.189	3.61	**165.8**
	8		6.9556	4.29	**156.0**

Es war nicht möglich, wegen des Umfanges der Thermometerskala, die Versuche weiterzuführen. Die Zahlen zeigen aber

deutlich, dafs das Molekulargewicht bei steigender Konzentration einen Wert anzunehmen bestrebt ist, welcher dem in wasserfreiem Eisessig erhaltenen gleich kommt. Von Interesse dürfte es sein, diese Versuche zu wiederholen mit einem Eisessig, dessen Wassergehalt bekannt ist. Denn wahrscheinlich findet hier eine Reaktion statt, die vergleichbar ist derjenigen, welche Jones[1] bei Untersuchung der Einwirkung von Wasser auf Schwefelsäure in Eisessig beobachtet hat. — Die mit dem wasserhaltigen Eisessig erhaltenen Resultate führten mich dazu, kryoskopische Bestimmungen mit Wasser als Lösungsmittel auszuführen.

Wasser (K=1890).

Versuch	Bestimmung	*L*	*p*	*t*	*M*
1	1	20.0	0.857	1.4	**57.8**
2	1	30.0	0.73	0.815	**57.4**
	2		1.326	1.495	**55.9**
	3		1.83	2.08	**55.4**
	4		2.499	2.905	**55.3**
3[2]	1	40.0	4.0496	5.02	**50.8**
	2		3.3747	4.17	**51.0**
	3		2.8122	3.365	**52.7**
	4		2.3435	2.66	**55.7**
	5		1.9529	2.225	**55.3**
	6		1.6307	1.865	**55.1**
	7		1.35896	1.575	**54.4**
	8		1.13247	1.265	**56.4**
	9		0.9437	1.065	**55.8**
	10		0.7864	0.88	**56.3**
	11		0.65538	0.765	**54.0**
	12		0.54615	0.645	**53.3**
	13		0.45513	0.530	**54.1**
	14		0.37928	0.467	**51.1**
	15		0.25286	0.314	**50.8**
	16		0.16858	0.215	**49.0**
	17		0.11239	0.150	**47.2**
	18		0.07493	0.106	**44.5**
	19		0.05029	0.078	**40.6**
	20		0.03353	0.055	**38.4**

[1] Jones, *Zeitschr. phys. Chem.* **13**, 419.

[2] Bei dieser letzten Versuchsreihe wurde eine konz. Lösung der Substanz dargestellt und für jede Bestimmung zuerst 5 ccm, später 10 ccm dieser Lö-

Die Versuchsreihe ergiebt, dafs die Molekularwerte im allgemeinen etwas höher sind als ein Viertel des theoretischen Wertes. Dieses Resultat ist nicht zu erklären, wenn man eine molekulare Konstitution der Molybdänverbindung annimmt. Man weifs durch Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit von Salzsäurelösungen,[1] dafs für eine Lösung von einem Molekülgramm Salzsäure in einem Liter die Ionisation gleich $^8/_{10}$ der Total-Ionisation ist. Dieser Verdünnungsgrad wird bei der dritten Versuchsreihe in der ersten Bestimmung erreicht. Wenn also die wässerige Lösung der Molybdänverbindung freie Salzsäure enthielte, müfste für jede Konzentration, die kleiner ist als ein Grammolekül Salzsäure im Liter, das Molekularvolumen der Substanz gleich oder geringer sein, wie die Summe der Volume der beiden Salzsäuremoleküle, d. h. $\frac{\frac{8\,V}{8}}{10} + \frac{\frac{4\,V}{2}}{10} = 7.2$ Volumeinheiten, plus dem Volum der Molybdänsäure, das sind im Minimum 2 Volumeinheiten (bei der Annahme, dafs die Molybdänsäure nicht dissoziiert ist).[2] Im Ganzen ergeben sich dann 9.2 Volumeinheiten im Minimum, wenn die Molybdänverbindung eine additionelle Konstitution besitzt, und als Molekulargewicht würde dann zu finden sein: $217 : \frac{9.2}{2} = 47.16$.

Die Annahme einer Atomverbindung steht besser in Übereinstimmung mit den erhaltenen Zahlen. Das Molybdändihydroxylchlorid wird sich in wässeriger Lösung dissozieren unter Bildung von 4 Ionen: Cl, Cl, H und O=Mo(OH)—O—, analog dem Ion HSO_4 bei Jonisation der Schwefelsäure. In diesem Fall betrüge das Molekularvolumen 8 Einheiten und als Molekularwert würde sich berechnen $\frac{217}{4} = 54.2$, eine Zahl, die angenähert bei den 13 ersten Bestimmungen der dritten Versuchsreihe gefunden wurde. Die bei den anderen Bestimmungen

---

sung verwandt. Der konz. Lösung wurde dann bei jeder Entnahme von Lösung eine entsprechende Menge von Wasser zugefügt, so dafs die Lösung immer verdünnter wurde, also die angewandte Menge p abnahm.

[1] Ostwald, *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, 2, 722.

[2] Es ist wenig wahrscheinlich, dafs die Molybdänsäure nicht dissoziiert sein wird, weil die analoge Chromsäure bei dieser Verdünnung zur Hälfte dissoziiert ist. Wenn man die Entstehung von H_2CrO_4 annimmt, so wird vollständige Dissoziation eintreten, unter Bildung von $H_2Cr_2O_7$, wie Ostwald voraussetzt (*Zeitschr. phys. Chem.* 2, 78).

erhaltene Gefrierpunktserniedrigung würde für eine weitere Dissoziation sprechen, indem das Ion $O=Mo(OH)—O—$ seinerseits zerfällt in H und $O=MoO_2$, ebenso wie es bei dem Ion HSO_4 der Fall ist. Das Molekularvolum würde dadurch auf 10 Volumeinheiten vermehrt und als Molekularwert würde sich ergeben $\frac{217}{5} = 43.2$, welcher Zahl sich die Bestimmungen bis zur 19. nähern. Die letzten beiden Bestimmungen sind vielleicht fehlerhaft, denn die Erniedrigung ist hier so gering, dafs der kleinste Ablesefehler im Molekulargewicht bedeutende Unterschiede verursacht.

Die vorliegende Untersuchung soll demnächst vervollständigt werden durch das Studium der elektrischen Leitfähigkeit der Molybdänverbindung.

Dampfdichtebestimmungen des Molybdändihydroxylchlorids.

Debray[1] hatte schon beobachtet, dafs man die von ihm dargestellte Verbindung nur in einer Salzsäureatmosphäre verdampfen kann. Ich habe daher versucht, die Dampfdichte der Substanz in einer Salzsäureatmosphäre zu bestimmen und habe mich dabei des von Biltz[2] beschriebenen Apparates zur Bestimmung der Dampfdichte flüchtiger Chloride bedient. Als Sperrflüssigkeit habe ich nur Quecksilber verwandt, denn, wie einige Vorversuche zeigten, gab die Anwendung von mit Salzsäure gesättigter Schwefelsäure keine zufriedenstellenden Resultate.

Die Dampfdichtebestimmungen wurden nach zwei verschiedenen Methoden ausgeführt. Zunächst wurde, nach dem allgemeinen Verfahren, die Molybdänverbindung in den auf konstantes Volum erhitzten Apparat eingeführt. Bei den anderen Methoden wurde der Körper im Apparat selbst bei der Temperatur des Bades gebildet nach dem Verfahren von Biltz. Das Molybdänsäureanhydrid befand sich in einer zugeschmolzenen Röhre, die im Augenblick des Einwerfens abgebrochen wurde. Das Molybdänsäureanhydrid absorbiert nämlich schon Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Das die Substanz enthaltende Röhrchen war mit Kohlensäure gefüllt, um jede eventuelle chemische Einwirkung des Luftsauerstoffes zu umgehen.

[1] l. c.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 21, 2767.

Als Resultat der Versuche ergab sich, dafs die Substanz bei der Siedetemperatur des Terpentinöls (158°) und des Anilins (181°) dissoziert.

Die Versuche sollen wieder aufgenommen werden nach Bestimmung der Dissoziationsspannung des Körpers bei verschiedenen Temperaturen. Es sollen dann auch alle bis jetzt erhaltenen Resultate eingehender besprochen werden.

Gand, Laboratoire de chimie générale, Juni 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. Juli 1895.

Über Phosphorsäurebestimmung nach der Molybdänmethode.

Von

H. Neubauer,

Assistenten an der agrikulturchemischen Versuchsstation Breslau.

Seit Veröffentlichung meiner Beobachtungen über die Zuverlässigkeit der Phosphorsäurebestimmung als Magnesiumpyrophosphat, insbesondere nach der Molybdänmethode[1] hatte ich sehr häufig Gelegenheit, die von mir vorgeschlagene Ausführungsweise der Molybdänmethode auf ihre Richtigkeit zu prüfen.

Es hat sich dabei herausgestellt, dafs, wenn man nach meinen Angaben verfährt, die Gröfse der von mir vorgeschlagenen und graphisch dargestellten Korrektion des Analysenbefundes im allgemeinen mit der Wahrheit übereinstimmt, jedoch nur, wenn man von sehr hohen Analysenbefunden absieht, die über 0.27 g $Mg_2P_2O_7$ hinausgehen. Für Werte, die diese Grenze überschreiten, giebt die Tabelle zu hohe Korrektionszahlen an. Was der Grund für diese Abweichung sein mag, konnte mit voller Sicherheit nicht festgestellt werden. Es scheint indessen, als ob die Ursache zumeist darin zu suchen ist, dafs bei den ersten Versuchen freie Phosphorsäure, bei den folgenden ein Phosphat als Ausgangsmaterial diente. Die chemische Zusammensetzung des Molybdänniederschlags und damit auch die Ammonsalzmenge, die beim Fällen mit Magnesia vorhanden ist, scheint verschieden zu sein, je nach der Anwendung freier oder gebundener Phosphorsäure.

Da nach der Molybdänmethode Niederschläge, welche mehr als 0.27 g $Mg_2P_2O_7$ betragen, überhaupt etwas schwierig zu behandeln sind, zieht man meist die Anwendung einer geringeren Substanzmenge für die Analyse vor. Obwohl man also selten in die Lage kommen wird, von den hohen Korrektionswerten Gebrauch zu machen, halte ich mich doch zur Richtigstellung derselben verpflichtet.

Ich erhielt abweichend von meinen ersten Resultaten folgende Beziehungen zwischen angewandter Phosphorsäuremenge, Verlust bei der Analyse und flüchtiger P_2O_5:

---

[1] *Diese Zeitschr.* 2,45—50; 4, 251—266.

Zur Bestimmung verwandt	Gewicht des geglühten Niederschlages	Verlust bei der Analyse	Zunahme des mit MgO versehenen Deckels	
$Mg_2P_2O_7$	$Mg_2P_2O_7$	$Mg_2P_2O_7$	P_2O_5 entsprechend $Mg_2P_2O_7$	
0.2718	0.2675	0.0043	0.0028	0.0043
0.3138	0.3086	0.0052	0.0032	0.0050
0.3366	0.3309	0.0057	0.0038	0.0059
0.3620	0.3560	0.0060	0.0040	0.0062

Berücksichtigt man diese Richtigstellung der Korrektionswerte, so weicht die daraus konstruierte Kurve so wenig von der Geraden ab, dafs man die von vornherein sehr nahe liegende Annahme als die wahrscheinlichste hinstellen mufs, dafs die geringen Abweichungen von der Geraden nur durch Beobachtungsfehler zu erklären sind und der durch die Flüchtigkeit eines Teiles der Phosphorsäure bedingte Analysenfehler sich proportional der gefundenen Phosphorsäuremenge ändert. Findet man bei der Analyse 0.07 g $Mg_2P_2O_7$, so ist die flüchtige $P_2O_5 = 0$, findet man 0.35 g $Mg_2P_2O_7$, so ist sie, als $Mg_2P_2O_7$ ausgedrückt, 0.0060 g. Es besteht also zwischen der Korrektionszahl x (zu addierende mg $Mg_2P_2O_7$) und den bei der Analyse gefundenen mg $Mg_2P_2O_7$ n die Beziehung:

$$\frac{x}{n-70} = \frac{6}{350-70},$$

woraus sich ergiebt: $x = (n-70) . 0.021.$

Subtrahiert man von den gefundenen mg $Mg_2P_2O_7$ 70 mg und multipliziert die Differenz mit 0.021, so erhält man die zu addierenden mg $Mg_2P_2O_7$.

Zur Erlangung ganz einwandfreier Resultate möchte ich jedoch empfehlen, der Berechnung des Korrektionswertes, besonders bei gröfseren Phorphorsäuremengen, wenn irgend möglich, die direkte Bestimmung derselben mit Hilfe eines mit einem dünnen Magnesiumoxydüberzug versehenen Tiegeldeckels[1] vorzuziehen. Die Handhabung desselben ist so einfach, dafs sie keine besondere Übung voraussetzt, und die an sich unbedeutende Erhöhung der Arbeit fällt deswegen besonders nicht ins Gewicht, weil die Molybdänmethode

[1] An verschiedenen Stellen, wo meine Arbeit über die Molybdänmethode erwähnt ist, findet sich die durchaus unzutreffende Bezeichung „mit Magnesia ausgefütterter Tiegeldeckel.“

meist nur dann herangezogen wird, wenn der Rücksicht auf Erlangung eines durchaus zuverlässigen Resultats gegenüber die auf Bequemlichkeit der Ausführung etwas zurücktritt.

Da aber das Verfahren im Vergleich zu den Methoden von FRESENIUS,[1] WAGNER,[2] und vielleicht auch von MÄRCKER[3] immerhin etwas umständlich ist, so müfste ihm, wenn es nicht in Bezug auf Exaktheit die bisherigen Methoden übertrifft, die Existenzberechtigung abgesprochen werden.

Der Verband landwirtschaftlicher Versuchsstationen im deutschen Reiche, der viele vergleichende Phosphorsäurebestimmungen nach der Molybdänmethode ausgeführt hat, liefs auch meiner Ausführungsweise die Ehre einer Prüfung zuteil werden.[4] Es stellte sich dabei heraus, dafs beim Verfahren nach meinen Angaben auch meine Beobachtungen über die Flüchtigkeit der Phosphorsäure bestätigt wurden und die Bestimmungen zu befriedigenden Resultaten führten. Andererseits erhielt man aber noch bessere Resultate, wenn man jedem der an der Untersuchung beteiligten Analytiker die Art der Ausführung der Molybdänmethode ganz überliefs. Der Schlufs liegt nun sehr nahe, dafs es nicht geraten ist, dem Analytiker eine ihm nicht geläufige Methode zuzumuten, sondern dafs es im Gegenteil zur Erlangung genauer Resultate nötig ist, die Ausführung in jedes Belieben zu stellen.

Die guten Resultate dieser im Jahre 1894 ausgeführten Bestimmungen stehen sehr im Gegensatz zu denen der früheren gemeinsamen Untersuchungen des Verbandes der Versuchsstationen im Jahre 1893. Damals war genaues Innehalten sehr eingehender Vorschriften nach den Methoden von FRESENIUS, MÄRKER und WAGNER Bedingung, und die Ergebnisse fielen sehr wenig befriedigend aus.[5] Die folgende tabellarische Übersicht läfst dies deutlich erkennen. In dieselbe sind auch die entsprechenden, auf meine Methode bezüglichen Zahlen eingefügt, die sich bei der letztjährigen gemeinsamen Untersuchung ergaben.[6]

Vom richtigen Wert abweichende Resultate in Prozenten der Analysenzahl:

---

[1] *Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse*, 6 Aufl. 2 Bd. S. 692.
[2] *Zeitschr. anal. Chem.* **19**, 444.
[3] *Zeitschr. anal. Chem.* **12**, 239.
[4] *Landw. Versuchsst.* **45**, 363 ff.
[5] *Landw. Versuchsst.* **43**, 344 ff.
[6] *Landw. Versuchsst.* **45**, 363.

Nach der Methode von	FRESENIUS	MÄRCKER	WAGNER	NEUBAUER
Um 0—1 mg P_2O_5	38	66	56	59
„ 1—2 „ „	41	28	44	41
„ 2—3 „ „	21	6	—	—

Abweichung der höchsten von der niedrigsten Bestimmung — mg P_2O_5:

FRESENIUS	MÄRCKER	WAGNER	NEUBAUER
6.1	5.4	4.2	3.1

Man kann sich nun beim Überblicken der Resultate, die beim Innehalten sehr spezialisierter Vorschriften nach den Methoden von FRESENIUS, MÄRCKER und WAGNER erhalten wurden, schwer des Gedankens erwehren, ob nicht den betreffenden Methoden eigentümliche Fehlerquellen einen Hauptteil der Schuld an der mangelhaften Übereinstimmung der Resultate tragen. Denn es ist kaum einzusehen, weshalb ein mit irgend einer Modifikation der Molybdänmethode vertrauter, geübter Analytiker nicht nach einer anderen, doch relativ wenig abweichenden Vorschrift richtige Resultate erhalten sollte, wenn dieselbe auf richtiger Grundlage beruht. Andererseits kann man, wie die letztjährigen Untersuchungen zeigen, nach diesen Methoden auch sehr gute, richtige Resultate erlangen. Es gewinnt dadurch den Anschein, als ob die einzelnen Methoden in der Hand desjenigen, der sie lange geübt hat und über grofse Routine verfügt, eine Kompensation einschliefsen, die aber wohl eben nur unter obigen günstigen Verhältnissen sicher eintritt und sicher funktioniert. Die Zahl derjenigen aber, die nicht lange, spezielle Erfahrung die Klippen der bisherigen Methoden mit Gewifsheit vermeiden gelehrt hat, bedarf einer Methode, die so einfache Verhältnisse zeigt, dafs ihre Ausführung auch dem Analytiker gelingt, der zum ersten Male an sie herantritt.

Obwohl nun meine Methode bei der Prüfung durch den Verband der Versuchsstationen fast ganz unbekannt an die Öffentlichkeit trat und „sich nicht alle Versuchsteilnehmer genau an die Vorschrift gebunden haben",[1] übertreffen ihre Resultate doch an Genauigkeit die der bisherigen Methoden, wie die oben gegebene Zusammenstellung beweist. Für beachtenswert bei Beurteilung der Zahlen halte ich auch den Umstand, dafs bei der Prüfung der drei ersten Methoden die angewandte P_2O_5-Menge 0.1311 g, bei der der letzten 0.1512 g, also 0.02 g mehr betrug. In Proz. der angewandten

[1] *Landw. Versuchsst.* **45**, 365.

P_2O_5-Menge ausgedrückt, weicht der höchste vom niedrigsten Befund ab bei FRESENIUS um 4.6 %, MÄRCKER um 4.1 %, WAGNER um 3.2 %, NEUBAUER um 2.1 %.

Die Fehlerquellen der einzelnen Methoden, besonders der von FRESENIUS und WAGNER, sind dei geringen Phosphorsäuremengen nicht vorhanden. Bei einem Befund von 0.07 g $Mg_2P_2O_7$ ist nach meiner Ausführungsweise, die bis auf das anhaltende Glühen im wesentlichen mit der WAGNER'schen übereinstimmt, keine Phosphorsäure flüchtig, auch bei einem solchen von 0.16 g $Mg_2P_2O_7$ beträgt die flüchtige P_2O_5-Menge erst 1.2 mg und die entsprechende, dem Niederschlag fehlende Menge MgO 0.7 mg. Vermeidet der mit der Methode Vertraute noch überdies ein langes, starkes Glühen des Niederschlags, so wird die Verflüchtigung der an sich schon geringen P_2O_5-Menge auf ein Minimum reduziert, die dem Niederschlag fehlende MgO-Menge ist erst recht unbedeutend, das Resultat ist richtig. Und doch beruht das Verfahren auf nicht ganz exakter Grundlage, wie sich bei Verwendung je gröfserer Phosphorsäuremengen zur Analyse desto deutlicher zeigen mufs. Erhält man 0.26 g $Mg_2P_2O_7$, so fehlt dem Niederschlag schon 1.4 mg MgO, das einer Menge von 2.6 mg flüchtigem P_2O_5 entspricht. Ein Teil des letzteren ist schon beim Glühen über dem Bunsenbrenner nicht mehr in dem Niederschlag zurückzuhalten, und das Gewicht der fehlenden Menge MgO kann höchstens durch geringe Mengen Molybdänsäure, die nicht ausgewaschen wurden, oder dergl. scheinbar teilweise ersetzt werden. Zur Beurteilung der Zuverlässigkeit der Methode sind also vor allem Versuche mit gröfseren Phosphorsäuremengen zu empfehlen.

Die Fehlerquelle der WAGNER'schen Methode ist in noch etwas verstärktem Mafse bei der von FRESENIUS vorhanden, da durch das Neutralisieren der ammoniakalischen Lösung des gelben Niederschlags und den erneuten Zusatz von Ammoniak vor dem Fällen der Niederschlag in einer freies Ammoniak enthaltenden Lösung entsteht, die im Vergleich zu der entsprechenden Lösung beim WAGNER'schen Verfahren an Ammonsalzen absolut und auch relativ reicher ist, da nach WAGNER des Volumen der Flüssigkeit beim Fällen ca. 100 ccm, nach FRESENIUS 70—75 ccm betragen soll.

In betreff der Fehlerquellen der für die Erklärung etwas komplizierten MÄRCKER'schen Methode, mufs ich auf meine früheren Ausführungen verweisen.[1] Dafs man nach dieser Methode richtige

[1] *Diese Zeitschr.* **4**, 258 ff.

Resultate erhalten kann, habe ich ausdrücklich hervorgehoben, aber auch, daſs diese Wahrscheinlichkeit für den mit dem Verfahreu nicht speziell Vertrauten nicht sehr groſs ist, der sich mit den Schwierigkeiten desselben schwer abzufinden weiſs.

Indem ich hoffe, daſs weitere Versuche die Frage der exakten Phosphorsäurebestimmung erledigen werden, hebe ich noch einmal die Punkte hervor, auf die bei Ausführung meiner Bestimmungsweise vor allem geachtet werden muſs.

Der gelbe Niederschlag wird in 100 ccm $2^1/_2\,^0/_0$iger Ammoniakflüssigkeit gelöst.

Die Fällung geschieht mit der üblichen Magnesiamischung (55 g kryst. Magnesiumchlorid und 70 g Ammonchlorid auf 2 l $2^1/_2\,^0/_0$ Ammoniak) langsam unter Umrühren (Zufügen von 10 ccm Magnesiamischung soll mindestens 1 Minute in Anspruch nehmen).

Die Anwendung des Goochtiegels ist nicht ratsam.

Will man die flüchtige P_2O_5 direkt mit dem MgO-Deckel bestimmen, so ist das Filter bei möglichst niedriger Temperatur zu verbrennen, bei Steigerung der Hitze, auch wenn der Niederschlag noch nicht völlig weiſs ist, der Deckel aufzulegen, da sich schon bei mittlerer Glut etwas P_2O_5 verflüchtigt.

Das Glühen ist etwa 1 Stunde lang über einem starken Terquem- oder Teclubrenner fortzusetzen. Besonders bei gröſseren Niederschlägen empfiehlt es sich, durch weiteres $^1/_2$stündiges Glühen sich von der Gewichtskonstanz des Niederschlags zu überzeugen. Der ganze Tiegel muſs sich in voller Glut befinden und nicht bloſs der untere Teil desselben, wie oft über einem schwachen Gebläse oder bei einem im Thondreieck befindlichen Tiegel. Ein leichter Tiegel verdient vor einem schweren den Vorzug.

Durch Anstellung eines, dem wirklichen ganz analogen, blinden Versuchs muſs man sich auf das sorgsamste davon überzeugen, daſs der mit MgO versehene Deckel nicht schon unter dem Einfluſs des verbrennenden Gases allein an Gewicht zunimmt. An Schwefelverbindungen reiches Gas ist zu verwerfen, Statt dessen kann vorteilhaft Spiritus in einem geeigneten Brenner angewandt werden.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. August 1895.

Studium einiger Fluoride und Oxyfluoride des Kaliums.

Von

G. Marchetti.[1]

Ich hatte Gelegenheit grofse Quantitäten Kaliumtitanfluorid aus Titandioxyd darzustellen, welch' letzteres durch Schmelzen von Rutil mit Kaliumbisulfat erhalten worden war. Zu diesem Zwecke löste ich das Titandioxyd in Fluorwasserstoffsäure, fügte zur Lösung die berechnete Menge Fluorwasserstofffluorkalium und brachte zur Krystallisation. Bei dieser Darstellungsweise erhielt ich jedoch nicht die erwarteten leichten, sich fettig anfühlenden Blättchen des normalen Fluorides $TiF_4.2KF.H_2O$, sondern Blättchen, die kleiner waren, stärker glänzten, schwerer und überhaupt vollständig verschieden waren von jenen.

Die Analyse dieses Salzes ergab, dafs allerdings normales Fluorid vorlag, dem jedoch das Krystallwasser fehlte. Es verliert denn auch bei 120° nichts von seinem Gewicht und die Analyse ergab die folgenden Resultate.

I. 1.0228 g gaben durch Fällung mit Ammoniak 0.3446 g TiO_2 und 0.7394 g K_2SO_4.

II. 0.1126 g erforderten 18.8 ccm $^1/_{20}$ Normal-Ammoniaklösung (Methode von Penfield).

III. 0.1614 g erforderten 27 ccm $^1/_{20}$ Normal-Ammoniaklösung, woraus sich für 100 Teile berechnen:

		Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.
Ti	= 48	20.00 %	20.21	—	—
6F	= 114	47.50 %	—	47.58	47.67 %
6K	= 78	32.50 %	32.40	—	—
TiF_6K_2	= 240	100.00 %			

Ich habe geglaubt, dafs dies veranlafst sein könnte durch die im Überschufs angewendete und deshalb in der Lösung frei gebliebene Fluorwasserstoffsäure, und diese Ansicht fand ich bestätigt

[1] Übersetzt von A. Sertorius, Zürich.

durch die Thatsache, dafs ich beim Wiederauflösen des erhaltenen Salzes in heifser Fluorwasserstoffsäure und Erkalten dieser Lösung eine Krystallisation von gleichem Aussehen erhielt, deren Analyse mir die gleichen Resultate gab. Krystallisiert man das Salz dagegen aus reinem Wasser um, so verwandelt es sich vollständig in das entsprechende Hydrat $TiF_4.2KF.H_2O$. 0.9003 g des aus Wasser krystallisierten und an der Luft getrockneten Fluorides verloren bei 100° 0.0622 g und gaben, mit Ammoniak gefällt, 0.2812 g TiO_2. Also in 100 Teilen:

	Berechnet:	Gefunden:
Ti = 48	18.60%	18.73%
6F = 114	44.19%	—
2K = 78	30.23%	—
H_2O = 18	6.97%	6.90%
$TiF_6K_2.H_2O$ = 258	100.00%	

Ich machte auch den umgekehrten Versuch, indem ich nämlich dieses wasserhaltige Salz in konzentrierter Fluorwasserstoffsäure auflöste und nun beim Erkalten von neuem das wasserfreie Salz erhielt. Es wirkt also die Fluorwasserstoffsäure ganz einfach in der Weise, dafs es die Bildung des krystallwasserhaltigen Salzes hindert. Im selben Sinne wirkt auch Chlorwasserstoffsäure, indem das wasserfreie Salz, heifs in einer konzentrierten Lösung dieser Säure aufgelöst, beim Erkalten mit denselben Eigenschaften auskrystallisiert.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dafs auch das Hydrat des Kaliumtitanfluorides, welches Marignac[1] analysierte, eine gewisse Menge des wasserfreien Salzes enthielt. In der That sind die Zahlen, welche er für das Wasser findet, um ungefähr 10% niedriger, als sie nach der Berechnung sein müfsten (6.28—6.24 statt 6.97); und andererseits ist der Prozentgehalt an Titan und Kalium zu hoch.

Ich hielt es für der Untersuchung wert, zu sehen, ob auch andere Fluorsalze, die mit Wasser krystallisieren, bei Gegenwart von freier Fluorwasserstoffsäure das wasserfreie Salz geben würden. Mit Wasser krystallisieren die normalen Fluorkaliumsalze des Niobs, Molybdäns und Wolframs von den resp. Formeln $NbOF_3.2KF.H_2O$; $MoO_2F_2.2KF.H_2O$; $WO_2F_2.2KF.H_2O$, die unter sich isomorph und auch isomorph mit dem entsprechenden Titansalz $TiF_4.2KF.H_2O$

[1] *Ann. Chim. Phys.* [4] 8, 65.

sind. Auf diese wandte ich mein Augenmerk und untersuchte die des Molybdäns und Wolframs.

Das Oxyfluorid des Molybdäns von der Formel $MoO_2F_2.2KF.H_2O$ erhielt ich, indem ich Molybdänsäureanhydrid in Fluorwasserstoffsäure löste, die berechnete Menge Kaliumhydroxyd zusetzte, wobei Sorge getragen wurde, daſs die Flüssigkeit sauer blieb, und dann auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfte. Der Rückstand wurde dann heiſs mit Wasser aufgenommen und filtriert. Beim Erkalten schied sich das Molybdänsalz in groſsen Blättern ab. Beim Erhitzen auf 100° verliert es leicht sein Krystallwasser: 7.3837 g, auf 100° erhitzt, verloren 0.4272 g, entsprechend 5.78 % (berechnet 6 %) So getrocknet löste ich das Salz in heiſser Fluorwasserstoffsäure auf. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich Krystalle ab, die von den ersteren vollständig verschieden sind, in Form spitzer, seidenglänzender, an der Basis verwachsener Prismen. Auf 100° erhitzt verlieren sie kaum 0.5 % an Gewicht, was nach meiner Ansicht einem geringen Gehalt an Fluorwasserstoff zuzuschreiben ist, der durch das Trocknen zwischen Filtrierpapier nicht vollständig beseitigt wird, und das Salz leicht zerflieſslich macht. Die Analyse der Verbindung ergab folgende Resultate:

I. 0.8902 g hinterlieſsen beim Glühen einen Rückstand von 0.7375 g Kaliummolybdat.
II. 0.6507 g hinterlieſsen 0.5443 g Rückstand, und dieser, in Wasser gelöst, gab 0.9004 g Silbermolybdat und 0.3992 g Kaliumsulfat.
III. 0.1463 g erforderten 14 ccm 1/20 Normal-Ammoniaklösung (Methode Penfield).

	Berechnet:	Gefunden:		
		I.	II.	III.
Mo = 96	34.00 %	33.40	35.31	—
2K = 78	27.67 %	27.15	27.50	—
4F = 76	26.94 %	—	—	27.27 %
2O = 32	11.35 %	—	—	
$MoO_2F_4K_2$ = 282	100.00 %			
$MoO_3.K_2O$ =	84.38 %	82.84	83.65	—

Der Glührückstand ist vollkommen löslich in Wasser, besteht also aus neutralen molybdänsaurem Kalium.

Delafontaine[1] beschreibt ein Salz, dem er die Formel $MoO_2F_2.KF.H_2O$ giebt und das er unter den gleichen Bedingungen erhalten,

[1] *Arch. Sc. Phys.* [1867] **30**, **244**.

wie ich das meinige, welchem es auch in seinem Aussehen entspricht. Obwohl ich viele Versuche anstellte und Fluorwasserstoffsäure verschiedenster Konzentration anwandte, gelang es mir nicht, die Bedingungen zu finden, unter welchen sich ein Salz von dieser Zusammensetzung bildet. Übrigens giebt DELAFONTAINE an, dafs seine Verbindung, auf 100° erhitzt, kein Wasser verliert, sondern nur beim Erhitzen auf hohe Temperatur und bei Gegenwart von Ätzkalk; ein sehr merkwürdiges Verhalten, das bei keinem ähnlich zusammengesetzten Fluoride sich wiederfindet. Und während er ferner einerseits angiebt, die Resultate der Analyse seien variabel und besonders die beim Glühen erhaltenen zu hoch, teilt er andererseits die Resultate zweier Glühungen mit, welche vollständig für das obenerwähnte Salz stimmen; auch fällt das Mittel aus beiden mit dem berechneten Werte zusammen. Seine zwei Analysen lieferten die eine 79.69 % die andere 79.45 % Rückstand, das Mittel ist 79.57 %, die Berechnung für $2MoO_3.K_2O$ ergiebt 79.58 %. Nur aus diesen Ergebnissen bestimmte er die Zusammensetzung dieses Salzes nach Analogie mit jenem, welches MARIGNAC[1] für Wolfram gefunden hat. Es ist ziemlich wahrscheinlich, dafs DELAFONTAINE Mischungen analysierte und aus seinen Analysen diejenigen auswählte, welche mit seinen Betrachtungen im Einklang waren. Thatsächlich habe auch ich von spitzen Krystallen, die sich in Gegenwart von viel Fluorwasserstoffsäure gebildet hatten, beim Glühen sehr niedrige Zahlen erhalten.

Von 0.3294 g erhielt ich 0.2669 g Rückstand, also 81.02 %, ein Resultat, das sich jenem von DELAFONTAINE erhaltenen sehr nähert.

Diese Differenzen lassen sich nach meinem Dafürhalten durch die Bildung fluorreicherer Salze erklären, welche zugleich mit dem normalen wasserfreien Salze entstehen, wenn sehr konzentrierte Fluorwasserstoffsäure angewendet wird. So habe ich unter besonderen Umständen kleine Mengen von Krystallen erhalten, welche, der Analyse unterworfen, folgende Ergebnisse lieferten:

Auf 100° erhitzt verlieren sie nicht an Gewicht.

I. 0.7611 g liefsen beim Glühen 0.5928 g Rückstand.
II. 0.5429 g hinterliefsen 0.4201 g.
III. 0.1180 g erforderten 15.4 ccm $^1/_{20}$ Normal-Ammoniak.
IV. 0.1050 g erforderten 13.5 ccm $^1/_{20}$ Normal-Ammoniak.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* [3] **69**, 70.

Daraus berechnet sich auf 100 Teile:

	I.	II.	III.	IV.
Glührückstand	77.88	77.37	—	—
Fluor	—	–	37.10	36.64

Da der Glührückstand nicht vollkommen in Wasser löslich ist, so ist anzunehmen, daſs derselbe von einem Dimolybdat gebildet wird, was dann für ein Oxyfluorid von der Formel $MoOF_4.KF$, in 100 Teilen ergiebt:

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
Mo = 96	39.02 %	39.14	38.89	—	—
K = 39	15.86 %	16.03	15.80	—	—
5F = 95	38.62 %	–	—	37.10	36.64 %
O = 16	6.50 %				
$MoOF_4.KF$ = 246	100.00 %				
$^1/_2(2MoO_3.K_2O)$ =	77.64 %	77.88	77.37		

Auch Delafontaine erhielt beim Glühen Rückstände, die nicht vollständig in Wasser löslich waren: ein Grund mehr für die Annahme, daſs er Gemische in den Händen hatte aus einem derartigen Salz mit der von mir beschriebenen wasserfreien Verbindung.

Es ist allerdings richtig, daſs aus diesen einfachen Thatsachen noch nicht mit Sicherheit die Existenz der Verbindung $MoOF_4$. KF gefolgert werden kann, umsomehr als ich die Bedingungen ihrer Bildung nicht genau feststellen konnte. Es wäre nicht unwichtig, die Existenz dieser neuen Form eines Oxyfluorides mit dem Radikal $MoOF_4$ nachweisen zu können, aber für den Augenblick konnte ich meine Untersuchungen nicht fortsetzen, da es mir an Platinschalen fehlt. Ich behalte mir vor, den Gegenstand später weiter zu bearbeiten.

Das normale Doppelfluorid des Wolframs $WO_2F_2.2KF.H_2O$ habe ich auf dieselbe Weise dargestellt, wie die entsprechende Molybdänverbindung. Das Salz ist äuſserlich dem des Molybdäns ähnlich, nur sind die Blättchen kleiner und weniger glänzend. Auch dieses verliert beim Erhitzen auf 100° leicht sein Krystallwasser. Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0.8903 g der zwischen Flieſspapier getrockneten Verbindung verloren bei 100° 0.0418 g Wasser und beim Glühen hinterblieb ein Rückstand von 0.7540 g.

II. 1.2035 g verloren 0.0550 g und es blieb ein Rückstand von 1.0138 g.

Daraus berechnet sich:

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
W = 184	47.43%	47.80	47.54%
2K = 78	20.10%	20.25	20.15%
4F = 76	19.58%	—	—
2O = 32	8.25%	—	—
H_2O = 18	4.64%	4.69	4.57%
$WO_2F_2.2KF.H_2O$ = 388	100.00%		
$WO_3.K_2O$ =	84.02%	84.69	84.22%

Auch von diesem Salze habe ich eine bestimmte Menge auf 100° erhitzt, um alles Wasser zu verjagen und es dann in konz. heifser Fluorwasserstoffsäure gelöst. Beim Erkalten schieden sich grofse tafelförmige Krystalle ab, die stets zu Gruppen vereinigt und deshalb der Messung nicht zugänglich waren. An der Luft getrocknet und auf 100° erhitzt, erlitten sie zwar einen ganz kleinen Verlust, ohne dafs jedoch das Aussehen der Krystalle sich geändert hätte. Die Analyse derselben ergab folgende Daten:

I. 0.6255 g hinterliefsen einen Glührückstand von 0.5475 g.
II. 0.9611 g hinterliefsen 0.8424 g Glührückstand.

Daraus berechnet sich für 100 Teilen:

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
W = 184	49.75%	49.40	49.50
2K = 78	21.09%	20.94	20.97
4F = 76	20.52%	—	—
2O = 32	8.64%	—	—
$WO_2F_2.2KF$ = 370	100.00%		
$WO_3.K_2O$ =	88.10%	87.53	87.64%

Auch in diesem Falle verhindert die Fluorwasserstoffsäure, dafs das Oxyfluorid mit seinem Molekül Krystallwasser krystallisiere.

MARIGNAC[1] giebt an, dafs er unter denselben, von mir eben beschriebenen Bedingungen das Salz $WO_2F_2.KF.H_2O$ erhalten habe. Aber vielleicht wandte er eine verdünntere Fluorwasserstoffsäure an.

Die beschriebenen Versuche lehren uns eine Thatsache kennen, die vorauszusehen war. Aber noch niemand hatte bisher darauf hingewiesen, obwohl es doch nicht ohne Wichtigkeit ist, die genauen Bedingungen zu finden für die Darstellung reiner, wasserhaltiger Fluoride und Oxyfluoride des Kaliums. Diejenigen, welche man gewöhnlich mit

[1] *Ann. Chim. Phys.* [3] **69**, 70.

Krystallwasser verbunden erhält, kann man wasserfrei erhalten, wenn man sie statt aus Wasser aus konz. Fluorwasserstoffsäure oder auch Chlorwasserstoffsäure krystallisieren läfst. Natürlich krystallisieren sie dann in einer anderen Krystallform, welche, wie eine oberflächliche Untersuchung erkennen läfst, sehr ähnlich ist der Form der entsprechenden Ammoniumverbindungen, denen sie auch durch ihre Zusammensetzung sehr nahe stehen, so z. B. $TiF_4.2KF$ und $TiF_4.2NH_4F$; $MoO_2F_2.2KF$ und $MoO_2F_2.2NH_4F$ u. s. w. Berücksichtigt man, dafs die Kaliumverbindungen gewöhnlich im Verhältnis des Isomorphismus zu den analogen Ammoniumverbindungen stehen, so ist es ziemlich wahrscheinlich, dafs die von mir dargestellten und beschriebenen, wasserfreien Kaliumfluoride und -oxyfluoride mit den entsprechenden Fluoriden und Oxyfluoriden des Ammoniums isomorph seien, und es eröffnet sich uns dadurch ein Ausblick auf neue Beziehungen zwischen Reihen so interessanter und deshalb so viel untersuchter Verbindungen. Mangel an Hilfsmitteln verhindert mich, diese Untersuchungen fortzusetzen, um Krystalle zu erhalten, deren Formen rein genug wären, um sie messen und ihre optischen Eigenschaften untersuchen zu können. Ich nehme an, dafs andere meine Versuche wieder aufnehmen und sie auf die Fluoride und Oxyfluoride anderer Metalle ausdehnen werden, um zu sehen, ob diese neuen Beziehungen angenommen werden müssen oder nicht.

Ich habe oben gesagt, dafs ich das Fluor nach der Methode von Penfield[1] bestimmt habe, die die bequemste ist und ziemlich genaue Resultate giebt. Und da ich an dem Apparat eine kleine Änderung angebracht habe, die mir sehr praktisch scheint und zu der ich durch eine Arbeit Brauner's[2] veranlafst wurde, will ich sie kurz schildern.

Die Methode besteht, wie bekannt, darin, dafs man die Substanz in einem Kölbchen bei Gegenwart von Quarz mit konz. Schwefelsäure behandelt und das entstehende Siliciumfluorid mittels eines trockenen, von Säuredämpfen freien Luftstromes in eine wässerig-alkoholische Lösung von Kaliumchlorid einleitet. Es entsteht Kaliumsiliciumfluorid, welches sich absetzt, und Chlorwasserstoffsäure wird frei, die dann mit Alkalilösung von bekanntem Gehalt titriert wird. Bei dem Penfield'schen Apparat befindet sich

---

[1] *Chem. News* **39**, 179.

[2] *Journ. Chem. Soc.* **1894**, 396. (Trans.).

die wässerig-alkoholische Lösung, in welcher die Zersetzung des Siliciumfluorides vor sich geht, in einer U-förmig gebogenen Röhre, welche sich schlecht zur volumetrischen Bestimmung eignet.

Man mufs deshalb zuletzt die Flüssigkeit in ein anderes Gefäfs, das sich dazu besser eignet, umgiefsen. Behufs gröfserer Schnelligkeit der Operation und um dieses Umgiefsen zu vermeiden, das auch zu Fehlern Veranlassung geben kann, habe ich die U-Röhre durch ein kleines Gefäfs mit weitem Hals von ungefähr 100 ccm Inhalt ersetzt, das durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist.

Durch eine dieser Durchbohrungen geht ein Zuleitungsrohr, an welches da, wo es in das Gefäfs hineinreicht, ein anderes Rohr angelötet ist, welches wenigstens 1 cm inneren Durchmesser hat und bis auf den Grund des Recipienten reicht, woselbst es in Form eines Flötenmundstückes endet. Durch die zweite Durchbohrung führt die Röhre, welche die Luft austreten läfst. Auf diese Weise wird verhindert, dafs das Kaliumsiliciumfluorid, welches sich an der Öffnung des Rohres festsetzt, sobald sie mit der Lösung des Kaliumchlorids in Berührung kommt, diese Öffnung verstopfe und es genügt, nach beendigter Operation die Röhre mit Alkohol zu waschen, indem man mit einem Stäbchen die Schicht Kieselsäure, welche sich an der Innenwand angesetzt hat, entfernt, das ganze in das Gefäfs fallen zu lassen, und dann in diesem die volumetrische Bestimmung auszuführen. Bei allen Versuchen, die ich ausführte, überzeugte ich mich, dafs es völlig hinreichend ist, die Luft in einzelnen Blasen durch die wässerig-alkoholische Lösung streichen zu lassen, um ihr alles Siliciumfluorid, das sie enthält, zu entziehen. Man läuft nicht im mindesten Gefahr, auch nur den kleinsten Teil davon zu verlieren; ich habe wenigstens nie die Beobachtung gemacht, dafs eine verdünnte alkoholische Alizarinlösung, mit einer Spur Ammoniak gefärbt, durch diese ausströmende Luft seine Farbe veränderte.

Laboratorio di Chimica Farmaceutica dell' Istituto Superiore di Firenze.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. Juli 1895.

Über die Umwandlung von Chlor in Salzsäure.

Von

RICHARD LORENZ.

Bei zahlreichen elektrolytischen und elektrometallurgischen Prozessen entweicht an der Anode Chlor. Es sei erinnert an die Darstellung des Natriums durch Elektrolyse von geschmolzenem Kochsalz, des Kaliums durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumchlorid, des Magnesiums durch Elektrolyse von geschmolzenem Magnesiumchlorid und an ähnliche Versuche mit anderen Alkalimetallen und Alkalierdmetallen, endlich an die Elektrolyse wäfseriger Kochsalz- und Kaliumchloridlösungen u. a. m. Von diesen werden bereits viele in der Technik verwertet, die Verwertung anderer bereitet sich vor. Ich selbst habe versucht, einen gemeinschaftlichen Ausbringungsprozefs von Zink und Blei aus dem geschmolzenen Gemische von Chlorzink und Chlorblei anzubahnen. Es bereitet sich durch die Einführung der elektrolytischen Prozesse in der Technik ein allmählicher aber sicherer Umschwung vor, dessen Folge sein wird, dafs bald bei einer Reihe von metallurgischen Prozessen Chlor massenhaft als Nebenprodukt auftreten wird. Hierzu kommt, dafs die LEBLANC-Soda-Industrie, die Hauptproduzentin der Salzsäure und des Chlors, bezüglich der Sodaproduktion immer mehr und mehr von der SOLVEY-Soda-Industrie verdrängt wird, und es hier bisher nicht recht gelingen will, Salzsäure als Nebenprodukt zu liefern. Hiernach ist die Lage der Chlorindustrie vielleicht schon jetzt, jedenfalls in nicht allzuferner Zeit eine eigentümliche. Während man jetzt Chlor darstellt, indem man (als Nebenprodukt auftretende) Salzsäure in dieses umwandelt, kann der Augenblick eintreten, wo als Nebenprodukt fallendes elektrolytisches Chlor, die Darstellung von Chlor aus Salzsäure gänzlich unmöglich macht. In diesem Augenblicke wird aber auch die Darstellung der Salzsäure einen schweren Stofs erleiden. Denn dann werden wohl die LEBLANC-Sodafabriken gänzlich der Konkurrenz der SOLVEY-Soda erliegen. Wenn bis dahin letztere immer noch nicht imstande sein werden, Salzsäure als Nebenprodukt zu liefern, so könnte die Beschaffung dieses Körpers Schwierigkeiten bereiten. Für das elektrolytische Chlor tritt aber ein Umstand ganz

besonderer Art schon jetzt in den Vordergrund und wird seine Produktion umsomehr erschweren, je gröfser sie aus metallurgischen Gründen werden sollte. Es ist dies der Umstand, dafs die an der Kathode ausgebrachten Materialien in einer festen Abhängigkeit von gleichzeitig entwickelten anodischem Chlor stehen.

Es liegt zwar kein Hindernis vor, elektrolytisches Chlor in Chlorkalk umzuwandeln, aber soll man die metallurgischen Verhältnisse des Natriums, des Kaliums, Magnesiums etc., und vielleicht die des Zinks und Bleis an die Produktion von Chlor und Chlorkalk binden und hiermit festnageln? Hierzu kommt, dafs bei allgemeinerer Anwendung der Elektrolyse geschmolzener Chloride jedenfalls dann ein Massenverbrauch an Salzsäure stattfinden wird, sobald die Chloride durch Laugen aus Erzen mittels Salzsäure und Eindampfen der Laugen zur Trockne gewonnen werden sollen, wie dies z. B. bei meinen Versuchen zur Begründung eines gemeinsamen elektrolytischen Zink- und Bleigewinnungsverfahren der Fall sein würde.

Diese Überlegungen legen die Forderung nahe, das elektrolytische Chlor bei Zeiten möglichst unabhängig vom Chlorkalk zu stellen, und namentlich seine Rückführung in Salzsäure zu versuchen. Bei Prozessen, in welchen Erze ursprünglich mit Salzsäure gelaugt werden müssen, um den Elektrolyten zu gewinnen, könnte sich das ganze vorhandene Chlor in einem **Kreisprozesse** bewegen, das kathodische Material ist dann pekuniär gänzlich unabhängig von dem anodischen.

Es würden in diesem Falle die Erze mit Salzsäure gelaugt, die Laugen eingedampft und elektrolysiert werden. Das anodische Chlor wird wieder in Salzsäure verwandelt und diese abermals zum Laugen der Erze benutzt.

Merkwürdigerweise ist, auch in der wissenschaftlichen Litteratur, sehr wenig über die rationelle Umwandlung von Chlor in Salzsäure zu finden. Allgemein bekannt ist die Zersetzung von Chlorwasser im Lichte nach der Gleichung

$$2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + O_2.$$

Über die Umwandlung von Chlor in Salzsäure durch höhere Temperaturen ist jedoch wenig verzeichnet. Es reagiert bekanntlich Salzsäuregas mit Sauerstoff in der Weise, dafs Chlor und Wasser gebildet wird (Deaconprozefs), nach der Gleichung

$$4ClH + O_2 = 2Cl_2 + 2H_2O.$$

Dieser Prozefs geht jedoch bei Abwesenheit anderer die Reaktion beeinflussender Substanzen (nach den modernen Anschauungen) nur bis zu einem Gleichgewichtszustande vor, der durch das Massenwirkungsgesetz geregelt wird. Die angeführte Gleichung ist umkehrbar.

Es hindert nun nichts dieselbe entsprechend dem Schema

$$4ClH + O_2 \rightleftarrows 2Cl_2 + 2H_2O$$

nach Belieben in der einen oder anderen Weise verlaufen zu lassen. Da nun solche Reaktionen stets vollständig werden, wenn man den einen oder anderen Bestandteil der Reaktion entzieht, so mufs man, um den Prozefs

$$2Cl_2 + 2H_2O = 4ClH + O_2$$

zu erhalten, den gebildeten Sauerstoff entziehen. Dies gelingt überraschend leicht und glatt, wenn man Wasserdampf und Chlor über glühenden Kohlenstoff irgend welcher Art leitet.

Zur Ausführung des Versuches im kleinen Mafsstabe füllt man ein Porzellanrohr mit grobkörniger Holzkohle oder grobkörnigem Koks und legt es in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen. Man leitet nun aus einer Chlorentwickelung Chlor durch ein mit Wasser gefülltes Destillierkölbchen, dessen Destillierrohr mit dem Porzellanrohr in Verbindung steht. Das Chlor wird in dem Kölbchen durch ein Rohr so herabgeleitet, dafs es das Wasser passieren mufs. Das Kölbchen wird bis zum Sieden des Wassers erwärmt.

Das Porzellanrohr ist auf schwache, kaum sichtbare Rotglut erhitzt. An dem anderen Ende des Rohres befinden sich Waschflaschen mit Wasser, welche zur Absorption des gebildeten Chlorwasserstoffes dienen. Die Reaktion verläuft quantitativ nach der Gleichung

$$2Cl + H_2O + C = 2HCl + CO.$$

Sie vollzieht sich mit solcher Vollkommenheit, dafs man bei Entfernung der Absorptionsgefäfse in dem lebhaft aus dem Porzellanrohre ausströmenden Dampfstrahl von feuchtem Chlorwasserstoff selbst mit Jodkaliumstärkekleisterpapier keine Reaktion auf Chlor erhalten kann. Ebenso wenig erhält man eine Chlorreaktion, wenn man die Gase in eine Lösung von Jodkaliumstärkekleister auch anhaltend einleitet, und auch dann nicht, wenn der Chlorstrom mit dem Wasserdampf mit äufserster Geschwindigkeit durch das Rohr geblasen wird. Der kleine Apparat erweist sich sehr leistungsfähig, eine grofse Quantität von Chlor mit grofser Geschwindigkeit in Salzsäure zu verwandeln. Das hinter

den Absorptionsflaschen entweichende Gas enthält nur sehr wenig Kohlendioxyd, ist vielmehr fast reines Kohlenoxyd. Es läfst sich anzünden und brennt dann mit der bekannten CO-Flamme.

Der Vorgang vollzieht sich mit gleicher Leichtigkeit, ob man Holzkohle oder Koks anwendet.

Technisch diesen Prozefs auszuführen würde ein leichtes sein. Eine stehende oder liegende Retorte, welche mit Koks gefüllt ist und zur schwachen Rotglut erhitzt ist, ist der Apparat; durch diesen wird Chlor mit Wasserdämpfen eingeblasen. An die Retorte sind die üblichen (Bombonnes) Kondensationsapparate für Salzsäure angebracht; das von diesen massenhaft austretende (weit äquivalente) Kohlenoxyd könnte den ganzen Prozefs heizen, wenn es unter der Retorte verbrannt wird.

Ich war selbst von diesem einfachen Versuch überrascht, aber es gelang mir nicht, eine bereits vorhandene Angabe hierüber in der Litteratur aufzufinden. Nur Gmelin-Kraut[1] meldet: „Wasser wird von Chlor nicht im Dunkeln zersetzt, schnell in der Glühhitze, indem man Wasserdampf mit Chlor durch ein glühendes Rohr leitet, wobei sich Sauerstoff entwickelt." (Es ist dies die oben erwähnte unvollständig verlaufende und reveresible Reaktion). „Ist neben Chlor und Wasser noch ein oxydierbarer Körper vorhanden, wie Bor, Phosphor, Schwefel, Selen, Jod, phosphorige Säure, schweflige Säure, oder eine oxydierbare Kohlenstoffverbindung, so erfolgt unter Oxydation derselben die Zersetzung des Wassers und Bildung von Salzsäure sehr leicht."

Die hier angeführten Reduktionsmittel sind von der Art, dafs wohl nur die Zersetzung von Chlorwasser bei Gegenwart dieser Substanzen gemeint sein kann, die in diesem suspendiert oder gelöst sind. Hiervon aber abgesehen, würden die hier angeführten Substanzen technisch unbrauchbar sein, sie sind aber wissenschaftlich alle als so heftige Reduktionsmittel bekannt, dafs man aus dieser Litteraturstelle die kräftige Wirkung von ganz schwach glühendem Kokes, die eine Bildung von Kohlenoxyd bewirken, wohl nicht erwarten würde.

---

[1] Gmelin-Kraut 2, II, 378.

Göttingen, Chemisches Universitätslaboratorium, Juli 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1895.

Versuche zur Begründung eines gemeinsamen elektrolytischen Zink- und Bleigewinnungsverfahrens.

Von

Richard Lorenz.

Mit 3 Figuren im Text.

Bekanntlich sind alle Zinkerze mehr oder minder bleihaltig, alle Bleierze mehr oder minder zinkhaltig. Die metallurgischen Prozesse, nach welchen Zink oder Blei in der Technik ausgebracht werden, nehmen meist nur Rücksicht auf den einen oder anderen metallischen Hauptbestandteil der Erze. Reiche Bleierze und reiche Zinkerze sind daher immer bevorzugt. Wo aber in der Natur Zink und Blei zusammen vorkommen, — und wie häufig ist das der Fall — müssen sie oft durch einen mühsamen Aufbereitungsprozeſs voneinander geschieden werden, um so die zu den Hüttenprozessen erforderlichen Qualitäten zu erhalten: zinkarme Bleierze und bleiarme Zinkerze. Daſs hier den in neuerer Zeit immer mehr an Bedeutung gewinnenden elektrolytischen Scheidungsprozessen ein weites Feld offen steht, ist längst erkannt. Aber beiden Ausbringungsmethoden, der elektrolytischen Bleifällung und der elektrolytischen Zinkfällung stellen sich groſse Schwierigkeiten entgegen. Insbesondere ist die elektrolytische Zinkfällung in den letzten Jahren zum Ausgangspunkt sehr zahlreicher Arbeiten und Verfahren geworden, die meist die vorhandenen Schwierigkeiten nicht zu beseitigen vermögen, wenn auch einzelne Versuche sehr vorteilhaft aus der groſsen Zahl der unternommenen und veröffentlichten hervorragen. Aber alle wählen als gemeinschaftlichen Ausgangspunkt die wässerige Zinklösung. Die Schwierigkeiten, welche sich der elektrolytischen Zersetzung einer wässerigen Zinklösung entgegenstellen, sind aber bekanntermaſsen immer zweifach. Erstens die Bildung des schwammförmigen Metalles; zweitens die verhältnismäſsig hohe Klemmenspannung, welche dieser Prozeſs erfordert. Wenn es auch schlieſslich gelingen mag, das erste zu überwinden, wird das zweite doch sich nicht wesentlich ändern lassen. Es ist hier nicht der Ort, von den Ursachen zu sprechen, welche man an-

geführt hat als die Bildung des schwammförmigen Zinks bedingend und die Mittel, welche dies verhindern sollen, ich unterlasse es daher, auch die hierzu gehörige Litteratur anzuführen. Der Überblick über das Vorkommen der Zink- und Bleierze und insbesondere der so zahlreich in der Natur vorhandenen gemischten Erze, zusammengehalten mit den Schwierigkeiten, Blei oder Zink aus wässerigen Lösungen elektrolytisch zu fällen, wurde aber für mich der Ausgangspunkt der vorliegenden Untersuchung. Diese enthält Beobachtungen, welche darauf abzielen, ein elektrometallurgisches Verfahren zu begründen, bei dem Blei und Zink von einander getrennt, aber in **einem Prozeß** ausgebracht werde. Hierbei ging ich von dem Gedanken aus, die wässerigen Lösungen ganz zu verlassen und die elektrolytische Zerlegung von gemischten geschmolzenen Salzen zu versuchen, wofür wiederum die Chloride als die naturgemäfs zweckmäfsigsten Verbindungen gewählt wurden. Sie sind binäre Verbindungen, der elektronegative Bestandteil ist billig und aufserdem sind sie leicht schmelzbar.

Diese Untersuchungen, welche mich schon seit dem Sommer 1893 beschäftigten, fesselten mich aber auch nach anderer Seite.

Es ist bisher überhaupt wenig über die Elektrolyse geschmolzener Salze bekannt. Die ursprünglichen und fundamentalen Versuche Bunsen's über die Zersetzung geschmolzener Chloride bilden die Grundlage dieses Wissens. In quantitativer Hinsicht ragen dann die Messungen der elektrolytischen Leitfähigkeit an geschmolzenen Salzen hervor. F. Braun[1] war der erste, welcher sie zu messen versuchte. Er untersuchte nach dieser Richtung hin Substanzen wie Bleichlorid, Natriumnitrat, Silbernitrat, Jodkalium, Natriumchlorid, Kaliumnitrat, Natriumsulfat, Strontiumchlorid, Kaliumkarbonat, Zinkchlorid. Es folgen dann die Arbeiten von G. Foussereau.[2] Er stellte fest, dafs die Leitfähigkeit der geschmolzenen Elektrolyse stets mit der Temperatur zunimmt und untersuchte die Körper: Kaliumchlorat, Kaliumnitrat, Ammoniumnitrat und Natriumnitrat. Endlich untersuchte B. Poincaré[3] die Leitfähigkeit geschmolzener Salze sehr eingehend. Die untersuchten Substanzen waren Silbernitrat, Ammoniumnitrat, Kaliumchlorid, Natriumchlorid, Calciumchlorid, Bleichlorid, Kaliumbromid, Natriumbromid, Jodkalium, Jod-

---

[1] *Pogg. Ann.* (1875) 154, 161.
[2] *Ann. Chim. Phys.* (1885) [6] 5, 354.
[3] *Ann. Chim. Phys.* (1890) [6] 21, 289.

natrium. Endlich ist noch die Arbeit L. Grätz[1] wichtig, die sich ebenfalls mit der Leitfähigkeit von geschmolzenen Salzen beschäftigt, insbesondere in Rücksicht darauf, ob beim Schmelzpunkt eine erhebliche Änderung derselben oder ein stetiger Übergang stattfindet. Die von ihm untersuchten Substanzen sind Antimontrichlorid, Zinnchlorür, Kadmiumjodid, Kadmiumchlorid, Kupferchlorür, Zinkchlorid, Zinkjodid, Kaliumnitrat, Bleichlorid, Zinkbromid, Bleijodid, Kadmiumbromid.

Mit Gemengen von geschmolzenen Salzen hat sich bereits Poincaré beschäftigt und gefunden, daſs im groſsen und ganzen ihre Leitfähigkeit gleich der Summe der Werte ist, die den einzelnen Bestandteilen zukommt.

Wenn hiernach auch unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der Leitfähigkeit geschmolzener Elektrolyte beträchtlicher sind, so fehlt es doch an Angaben darüber, wie namentlich bei fortgesetzter Elektrolyse geschmolzener Salzmischungen die Metallfällungen erfolgen, und es ist wichtig zu wissen, ob bei geschmolzenen Salzen ähnliche Verhältnisse maſsgebend sind, wie bei Lösungen. Wir kennen bekanntlich bei der quantitativen Abscheidung der Metalle aus Lösungen zweierlei Methoden, nach welchen eine Trennung der vorhandenen Metalle bewerkstelligt werden kann. Einmal kann der Elektrolyt bei gewissen Kombinationen so eingerichtet werden, daſs einige Metalle infolge der auftretenden Sekundärprozesse unter allen Umständen in Lösung gehalten werden müssen, während ein anderes Metall ausfällt. Diese Methoden sind wesentlich von Classen ausgearbeitet. Viele davon erweisen sich innerhalb gewisser Grenzen als unabhängig von der Einhaltung einer bestimmten Klemmenspannung. Andermal kann eine Trennung von Metallen bewirkt werden bei genauer Berücksichtigung der Zersetzungsspannung der einzelnen in der Lösung vorhandenen Metalle, wie dies Freudenberg gezeigt hat.

Bei der vorliegenden Untersuchung ergaben sich innerhalb des Rahmens ihres zuerst angedeuteten Zweckes, ein Verfahren der Gewinnung von Blei und Zink in einem Prozeſs auszuarbeiten, mannigfaltige Beobachtungen, welche eine weitere rein physikalisch-chemische Erkenntnis dieser Frage erleichtern werden. Die Untersuchung von geschmolzenen Metallsalzgemischen in dieser Hinsicht bedarf der orientierenden Vorversuche, als welche die im folgenden

---

[1] *Wied. Ann.* (1890) **40**, 18.

mitgeteilten für den soeben angedeuteten Zweck anzusprechen sind. Für die technische Seite der Frage haben meine Beobachtungen einen gewissen Abschlufs erreicht.

Es war ein naheliegender Gedanke, der Bildung von schwammförmigem Zink dadurch aus dem Wege zu gehen, dafs man die Elektrolyse der Schmelzflüsse bei einer solchen Temperatur vornimmt, dafs das ausgebrachte Metall geschmolzen ist.

Es handelte sich also um die Beantwortung der Fragen: 1. Ist es möglich geschmolzenes Chlorzink bei solchen Temperaturen zu elektrolysieren, bei welchen das ausgebrachte Zink unter dem Chlorzink geschmolzen ist, und tritt hierbei eine Verdampfung des Chlorzinkes nicht ein? 2. Wie gestaltet sich die Elektrolyse nach denselben Prinzipien für geschmolzenes Chlorblei? 3. Wie gestaltet sich die Elektrolyse, wenn das Chlorzink bleihaltig, und das Chlorblei zinkhaltig ist, oder mit anderen Worten bei gemischten Elektrolyten? 4. Wie gestaltet sich die Elektrolyse komplizierter, geschmolzener Gemische, welche aufser Zink und Blei etwa noch Silber, Kupfer, Kadmium etc. enthalten?

Aus der folgenden Untersuchung geht hervor, dafs sich die kompliziertesten Mischungen in der Weise elektrolysieren lassen, dafs die darin vorhandenen Metalle der Reihe nach eines nach dem anderen fraktionsweise vom Strome geschmolzen ausgebracht werden und dafs die Zersetzungsspannungen, welche hierzu notwendig sind, sehr klein und denen der wässerigen Lösungen daher technisch weit überlegen sind.

Arbeitet man sonach ein entsprechendes Laugeverfahren für Blei und Zinkerze aus, so kann man ohne Rücksicht auf ihren Blei oder Zinkgehalt stets, wenn mit Salzsäure gelaugt wurde, die Laugen zur Trockne dampfen, man erhält Elektrolyte, aus denen sich die verschiedenen Metalle einzeln durch Elektrolyse ausfraktionieren lassen.

Die metallurgischen Prozesse des Bleies und Zink würden mit allen ihren Nebenprodukten in einen einzigen Prozefs zusammenlaufen.

Vorversuche betreffend die Elektrolyse von geschmolzenem Zinkchlorid.

Den physikalischen Eigenschaften des trockenen Chlorzinks, sowie denjenigen des metallischen Zinks entsprechend war zu erwarten, dafs die Elektrolyse von Chlorzink sehr gut in der Art gelingen müsse,

dafs bei Anwendung von geschmolzenem Chlorzink als Elektrolyten das Zink an der Kathode als geschmolzenes Metall ausgebracht würde. Die geschmolzene Metallmasse würde dann gleichzeitig die Funktion einer gut leitenden Kathode übernehmen. Es würde sich nur um die speziellen Verhältnisse der Leitfähigkeit und Zersetzungsspannung des Chlorides handeln, um diesen Vorgang technisch als rentabel erscheinen zu lassen.

Es kommen bei dieser Kombination zunächst in Frage: 1. der Schmelzpunkt des Chlorzinks, 2. der Schmelzpunkt des Zinks, 3. der Siedepunkt des Chlorzinks und seine Flüchtigkeit in Gasströmen, 4. der Siedepunkt des Zinks, 5. das spezifische Gewicht von geschmolzenem Chlorzink, 6. das spezifische Gewicht von geschmolzenem Zink.

Der Schmelzpunkt des Chlorzinks liegt bei 250°.

Der Schmelzpunkt des Zinks wird in der älteren Litteratur zu niedrig angegeben, was davon herrührt, dafs niemals reines Zink zur Untersuchung gekommen war. Daniel findet ihn aber schon zu 412°, während ihn Person zu 433.3° angiebt. Victor Meyer[1] ermittelte ihn nach seiner bewährten Methode mittels des Luftthermometers, es ergab sich als Mittel aus 7 Versuchen **419°**. In mustergültiger Weise wurde ferner der

Siedepunkt des Chlorzinks von Victor Meyer[2] festgestellt. Mittels seines kleinen Luftthermometers aus Platin (nebst Kompensator) fand er ihn im Mittel aus 5 Versuchen zu **730°**.

Die Angaben über den Siedepunkt des Zinks weichen in der Litteratur allerdings nicht unerheblich voneinander ab, doch liegt er auf alle Fälle höher als der Siedepunkt des Chlorzinks. Nach Deville und Troost[3] liegt er bei 940 bis 954°. Nach Violette[4] bei 930°, nach Becquerel[5] bei 891°. Auf alle Fälle wird somit Zink selbst in einem siedenden Chlorzinkbade noch nicht dampfförmig werden können.

Das spezifische Gewicht des Zinks ist ein hohes. Roberts und Wrightson[6] mafsen dasselbe am geschmolzenen Metall zu 6.48, während es für festes Zink 7.2 beträgt.

---

[1] Victor Meyer und W. Riddle, *Ber. deutsch chem. Ges.* (1893) **26**, 2446.
[2] Franz Freyer und Victor Meyer, *Ber. deutsch chem. Ges.* (1892) **25**, 622.
[3] *Jahrb.* **1880**, 89. *Compt. rend.* **90**, 727.
[4] *Compt. rend.* **94**, 720.
[5] *Jahrb.* **1863**, 25.
[6] *Pogg. Ann.* (Suppl.) **5**, 817.

Das spezifische Gewicht des Chlorzinks ist von Bödeker zu 2,7 bestimmt worden. Das geschmolzene Salz ist somit sehr viel leichter als geschmolzenes Zink, der Zinkregulus wird also stets sich am Boden des Gefäfses ansammeln; Zink, welches sich etwa in höheren Regionen des Elektrolyten abscheidet, wird in geschmolzenen Tropfen im Bade herabsinken.

Aus der voranstehenden Zusammenstellung ist ersichtlich, dafs die Kombination: geschmolzenes Chlorzink, geschmolzenes Zink mit Leichtigkeit sich einrichten läfst, ohne dafs ein Verdampfen des einen oder anderen zu befürchten ist, oder ein Hochsteigen der ausgebrachten Reguli in dem Bade.

Es verbleibt somit die Feststellung der chemischen und elektrochemischen Bedingungen, welche zum Gelingen der Elektrolyse von Chlorzink erforderlich sind. Diese erforderte allerdings ein grofses Mafs von Geduld und Ausdauer, denn es zeigte sich sehr bald, dafs in dem Chlorzink ein ungemein empfindlicher Körper vorliegt, dessen richtige Handhabung nur sehr allmählich erkannt werden konnte. In der That weichen die Ansichten der Autoren über die elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen Chlorzinks sehr erheblich voneinander ab, es ist dies jedenfalls darauf zurückzuführen, dafs die Präparate nicht unter gleich gewählten Bedingungen untersucht sind.

Ich erwähnte schon, dafs sie untersucht wurden von F. Braun, Foussereau, Poincaré und L. Graetz. Während Poincaré eine gröfsere Leitfähigkeit fand, ertheilt Graetz in Übereinstimmung mit Braun eine nur sehr geringe Leitfähigkeit.

Versucht man über einer Bunsenflamme in einem Porzellantiegelchen, in welches zwei Kohlenstiftelektroden hineinragen, Chlorzink einzuschmelzen und der Elektrolyse zu unterwerfen, so tritt sofort eine starke Gasentwickelung auf. Der Elektrolyt zeigt einen aufserordentlich hohen spezifischen Widerstand und erscheint fast als ein Nichtleiter. Der Tiegelinhalt schäumt nach kurzer Zeit über und es findet sich weder am Boden des Tiegels, noch an der Kathode Zink abgeschieden. Der Elektrolyt ist nach der Operation stark basisch geworden.

Derartige Versuche habe ich zahllose angestellt und unter Variation der Bedingungen.

Ich versuchte eine Abscheidung von Zink zu erreichen durch Anwendung sehr grofser Stromdichten, durch sorgfältige vorhergehende Bereitung des Elektrolyten (Entwässern, Umschmelzen etc.)

durch Anwendung verschieden geformter Tiegel, durch Anwendung von Tiegeln aus dem verschiedensten Material, durch Zuführung der Elektroden von unten, von oben, von beiden Seiten etc. etc., immer traten dieselben Erscheinungen auf. Es bildeten sich massenhafte Gase während der Elektrolyse, welche nur Spuren von Chlor enthielten, der Tiegelinhalt schäumt über, die ganze Masse gerät anscheinend schon bei mässigen Temperaturen ins Sieden, heftige Entwickelung von Chlorzinkdämpfen tritt auf, aus denen sich in der ganzen Umgebung basisches Zinkchlorid abscheidet.

Ich glaubte schliefslich den gewünschten Zweck nicht anders erreichen zu können, als durch Zusatz von Flufsmitteln, denn es war denkbar, dafs die Flüchtigkeit des Zinkchlorides schon unterhalb seines Siedepunktes namentlich bei Gegenwart von Gasen, die es mitreifsen, eine ungewöhnlich grofse sein könne.

Schmilzt man trockenes Chlorzink mit vorher verknistertem Kochsalz in äquivalenten Mengen (1 Mol : 2 Mol) zusammen, so erhält man eine schöne, blau fliefsende Schmelze, welche beim Erkalten zu einem weifsen Krystallaggregat eines anscheinend wohldefinierten Doppelsalzes erstarrt. Die Elektrolyse dieses geschmolzenen Doppelsalzes gestaltet sich jedoch nicht wesentlich verschieden von den bisher beschriebenen Versuchen. Während der Gasentwickelung verdampfen grofse Mengen des Zinkchlorides, aber man findet in der That am Boden der Tiegel schöne kompakte Reguli von geschmolzenem und dann erstarrtem Zink liegen. Nach diesen Versuchen schien es, als ob somit Zink aus geschmolzenem Chlorzink nur durch einen Sekundärprozefs würde ausgeschieden werden können. Die Ausbeuten bei diesen Versuchen waren sehr geringe. Z. B. ergab ein Versuch, bei welchem entsprechend der Stromstärke und der Zeit 5.5 g Zink hätten ausgeschieden werden müssen, nur einen Regulus von 2.1 g.

Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink.

Genaue Überlegung dieser schwierigen und schon im Sommer 1893 begonnenen Versuche lehrte alsbald die Methode auffinden, mittels welcher es gelingt, Chlorzink einer dauernden Elektrolyse zu unterwerfen.

Die an den Elektroden entweichenden Gase und das Basischwerden der Elektrolyten legten die Vermutung nahe, dafs entweder anwesendes Wasser oder Sauerstoff hier eine störende Rolle spielt. Das Wasser konnte wiederum in zwei Quellen seinen Ursprung

haben. Entweder die Feuergase wirken (Gasflamme) schädlich oder aber jedes bisher dargestellte Chlorzink ist wasserhaltig. Ich bemerke vorweg, dafs die Untersuchung gelehrt hat, dafs beide Ursachen gleichzeitig vorhanden sind.

Die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink gelingt nun aufserordentlich leicht und glatt in einem V-förmig gebogenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase. Man schmilzt in demselben Chlorzink über der Bunsenflamme ein und erhitzt so lange, bis dasselbe nicht mehr schäumt. Eine Verdampfung von Chlorzink findet hierbei nicht statt. Das Chlorzink enthält stets, auch wenn es frisch umgeschmolzen ist, erhebliche Mengen von Wasser. Nachdem das Schäumen vorüber ist, senkt man in beide Schenkel des Rohres je einen Kohlenstift als Elektrode ein. Die als —Elektrode dienende Kohle wird tiefer eingesenkt, so dafs sie bis an den tiefsten Punkt des Rohres herabragt, die andere Elektrode befindet sich etwas höher in dem anderen Schenkel. Leitet man den Strom ein, so tritt zunächst an beiden Elektroden eine heftige Gasentwickelung auf, ein Zeichen, dafs Chlorzink, welches im geschlossenen Gefäfse so lange geschmolzen und entwässert ist bis es ruhig fliefst, demnach immer noch erhebliche Mengen von Wasser zurückhält. Verwendet man bei diesen Versuchen käufliches Chlorzink, so entweicht, weil dieses Präparat meistens Salmiak-haltig ist, an der — Elektrode Ammoniak. Das Gas an der + Elektrode ist auch bei Anwendung von Salmiak-freiem Chlorzink anfangs niemals Chlor noch Sauerstoff, sondern stets Salzsäure. Allmählich wird das Gas an der + Elektrode chlorhaltig, die Gasentwickelung an der — Elektrode verringert sich, die Leitfähigkeit der Elektrolyten nimmt von Minute zu Minute erheblich zu. Die Abscheidung des Metalles beginnt. Es fällt in kleinen geschmolzenen Kügelchen von der —Elektrode ab und rollt in dem Schenkel des Rohres an dessen tiefste Stelle. Gleichzeitig mit der Abscheidung der ersten Metallkugeln findet immer noch an der — Elektrode eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoff statt. Dieselbe läfst aber mit der Zeit nach und endlich verschwindet sie vollständig. Der Elektrolyt ist jetzt elektrolytisch entwässert. Das abgeschiedene Metall ist Zink, doch ist es zunächst unrein. Es enthält das vorhandene Blei oder, wenn aufser diesem noch andere Metalle vorhanden sind, auch diese. Um den Elektrolyten in chemisch reines Chlorzink zu verwandeln, läfst man den Strom länger einwirken. Der vorhandene Regulus enthält dann sämtliche weniger elektropositive

durch Anwendung verschieden geformter Tiegel, durch Anwendung von Tiegeln aus dem verschiedensten Material, durch Zuführung der Elektroden von unten, von oben, von beiden Seiten etc. etc., immer traten dieselben Erscheinungen auf. Es bildeten sich massenhafte Gase während der Elektrolyse, welche nur Spuren von Chlor enthielten, der Tiegelinhalt schäumt über, die ganze Masse gerät anscheinend schon bei mässigen Temperaturen ins Sieden, heftige Entwickelung von Chlorzinkdämpfen tritt auf, aus denen sich in der ganzen Umgebung basisches Zinkchlorid abscheidet.

Ich glaubte schliefslich den gewünschten Zweck nicht anders erreichen zu können, als durch Zusatz von Flufsmitteln, denn es war denkbar, dafs die Flüchtigkeit des Zinkchlorides schon unterhalb seines Siedepunktes namentlich bei Gegenwart von Gasen, die es mitreifsen, eine ungewöhnlich grofse sein könne.

Schmilzt man trockenes Chlorzink mit vorher verknistertem Kochsalz in äquivalenten Mengen (1 Mol : 2 Mol) zusammen, so erhält man eine schöne, blau fliefsende Schmelze, welche beim Erkalten zu einem weifsen Krystallaggregat eines anscheinend wohldefinierten Doppelsalzes erstarrt. Die Elektrolyse dieses geschmolzenen Doppelsalzes gestaltet sich jedoch nicht wesentlich verschieden von den bisher beschriebenen Versuchen. Während der Gasentwickelung verdampfen grofse Mengen des Zinkchlorides, aber man findet in der That am Boden der Tiegel schöne kompakte Reguli von geschmolzenem und dann erstarrtem Zink liegen. Nach diesen Versuchen schien es, als ob somit Zink aus geschmolzenem Chlorzink nur durch einen Sekundärprozefs würde ausgeschieden werden können. Die Ausbeuten bei diesen Versuchen waren sehr geringe. Z. B. ergab ein Versuch, bei welchem entsprechend der Stromstärke und der Zeit 5.5 g Zink hätten ausgeschieden werden müssen, nur einen Regulus von 2.1 g.

Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink.

Genaue Überlegung dieser schwierigen und schon im Sommer 1893 begonnenen Versuche lehrte alsbald die Methode auffinden, mittels welcher es gelingt, Chlorzink einer dauernden Elektrolyse zu unterwerfen.

Die an den Elektroden entweichenden Gase und das Basischwerden der Elektrolyten legten die Vermutung nahe, dafs entweder anwesendes Wasser oder Sauerstoff hier eine störende Rolle spielt. Das Wasser konnte wiederum in zwei Quellen seinen Ursprung

haben. Entweder die Feuergase wirken (Gasflamme) schädlich oder aber jedes bisher dargestellte Chlorzink ist wasserhaltig. Ich bemerke vorweg, dafs die Untersuchung gelehrt hat, dafs beide Ursachen gleichzeitig vorhanden sind.

Die Elektrolyse von geschmolzenem Chlorzink gelingt nun aufserordentlich leicht und glatt in einem V-förmig gebogenen Rohre aus schwer schmelzbarem Glase. Man schmilzt in demselben Chlorzink über der Bunsenflamme ein und erhitzt so lange, bis dasselbe nicht mehr schäumt. Eine Verdampfung von Chlorzink findet hierbei nicht statt. Das Chlorzink enthält stets, auch wenn es frisch umgeschmolzen ist, erhebliche Mengen von Wasser. Nachdem das Schäumen vorüber ist, senkt man in beide Schenkel des Rohres je einen Kohlenstift als Elektrode ein. Die als —Elektrode dienende Kohle wird tiefer eingesenkt, so dafs sie bis an den tiefsten Punkt des Rohres herabragt, die andere Elektrode befindet sich etwas höher in dem anderen Schenkel. Leitet man den Strom ein, so tritt zunächst an beiden Elektroden eine heftige Gasentwickelung auf, ein Zeichen, dafs Chlorzink, welches im geschlossenen Gefäfse so lange geschmolzen und entwässert ist bis es ruhig fliefst, demnach immer noch erhebliche Mengen von Wasser zurückhält. Verwendet man bei diesen Versuchen käufliches Chlorzink, so entweicht, weil dieses Präparat meistens Salmiak-haltig ist, an der — Elektrode Ammoniak. Das Gas an der + Elektrode ist auch bei Anwendung von Salmiak-freiem Chlorzink anfangs niemals Chlor noch Sauerstoff, sondern stets Salzsäure. Allmählich wird das Gas an der + Elektrode chlorhaltig, die Gasentwickelung an der — Elektrode verringert sich, die Leitfähigkeit der Elektrolyten nimmt von Minute zu Minute erheblich zu. Die Abscheidung des Metalles beginnt. Es fällt in kleinen geschmolzenen Kügelchen von der —Elektrode ab und rollt in dem Schenkel des Rohres an dessen tiefste Stelle. Gleichzeitig mit der Abscheidung der ersten Metallkugeln findet immer noch an der — Elektrode eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoff statt. Dieselbe läfst aber mit der Zeit nach und endlich verschwindet sie vollständig. Der Elektrolyt ist jetzt elektrolytisch entwässert. Das abgeschiedene Metall ist Zink, doch ist es zunächst unrein. Es enthält das vorhandene Blei oder, wenn aufser diesem noch andere Metalle vorhanden sind, auch diese. Um den Elektrolyten in chemisch reines Chlorzink zu verwandeln, läfst man den Strom länger einwirken. Der vorhandene Regulus enthält dann sämtliche weniger elektropositive

Metalle als Zink. Man zieht nun die Elektroden heraus und giefst den geschmolzenen Elektrolyten in ein bereit gehaltenes trockenes und stark vorgewärmtes dem ersten gleiches Rohr über, wobei man die Operation vorsichtig so ausführt, dafs der Regulus im ersten Rohre zurückbleibt. Im zweiten Rohre kann dann nach dem Einsenken der Elektroden die Elektrolyse sofort fortgesetzt werden. Bei diesem Umgiefsen zeigt es sich, wie eminent empfindlich das Chlorzink, selbst in geschmolzenem Zustande gegen die Einflüsse der Atmosphäre ist. Selbst wenn das Umgiefsen kaum eine Minute Zeit beansprucht hat, tritt sofort an der Kathode wieder eine erhebliche Wasserstoffentwickelung auf. Diese hört jedoch bald wieder auf, die nun abgeschiedenen Reguli sind **absolut reines Zink.** Der Elektrolyt, welcher nunmehr aus reinem Chlorzink besteht, zeigt chemisch äufserst bemerkenswerte Eigenschaften. Im Gegensatze zu gewöhnlichem geschmolzenen Chlorzink, welches eine sirupöse, zähflüssige Masse bildet, stellt er eine leichtbewegliche, vollkommen klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit dar, unter welcher der geschmolzene Zinkregulus wie Quecksilber eine stark spiegelnde Oberfläche zeigt. Er zeigt keine Spur von Verdampfung, die in ihm aufsteigenden Chlorblasen treten leicht perlend, anscheinend ohne grofsen Reibungswiderstand an die Oberfläche. Er erstarrt zu einer porzellanweifsen in dünnen Schichten gelatinös durchscheinenden, sehr spröden Masse, die der am meisten hygroskopische Körper ist, den ich kenne. Phosphorpentoxyd zieht nicht im entferntesten so leicht Wasser an wie elektrolytisch entwässertes Chlorzink.

Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid.

Die Elektrolyse dieses Chlorides bietet keinerlei Schwierigkeiten. Nachdem die vorliegenden Versuche im Sommer 1893 beendet wurden, hat Lyte inzwischen die Elektrolyse von geschmolzenem Bleichlorid zum Gegenstande mehrerer Patente gemacht. Der Schmelzpunkt dieses Chlorides wird zu 485° angegeben. Graetz fand ihn bei seinen Leitfähigkeitsversuchen zu 510°. Der Siedepunkt liegt nach Carnelley und Williams[1] zwischen 861 und 954°, das spezifische Gewicht des gefällten Chlorides beträgt 5.8, des krystallinischen ebenso viel. Der Schmelzpunkt des metallischen Bleies[2] ist nach Biot 262°, Newton 282, Morveau 312°, Dalton

[1] *Journ. chem. Soc.* **37**, 126.

[2] Vergl. Dammer's *Handb. d. anorg. Chem.* [2] **2**, 511.

322°, auch hier sind die älteren Bestimmungen wiederum durch Anwendung von unreinem Material fehlerhaft, wie denn überhaupt in der Litteratur stets ein stätes Steigen der Angaben über Schmelzpunkte von Metallen charakteristisch ist für die Fortschritte der Reinheit der Materialien und deren Erkenntnis. PERSON fand ihn mit dem Quecksilberthermometer gemessen zu 332° und zu 326.7 mit dem Luftthermometer. RIEMSDYK[1] bestimmte ihn zu 326°. Da das Blei schon unter geschmolzenem Chlorzink flüssig ist, können diese Differenzen hier nicht in Betracht kommen. Blei, auch höher und hochschmelzende Bleilegierungen, z. B. Bleisilber, sind unter geschmolzenem Chlorblei flüssig. Der Siedepunkt von Blei liegt so hoch, dafs eine Verdampfung nicht zu befürchten ist. Es wird angegeben, dafs es bei Rotglut zu verdampfen beginnt und bei Weifsglut ins Sieden gerät.[2] Nach CARNELLEY und WILLIAMS[3] liegt der Siedepunkt zwischen dem Schmelzpunkt von Kupfer (1090°) und von Nickel (1450°). Doch soll nach DEMARÇEY[4] schon bei 360° eine merkliche Verflüchtigung des Metalles eintreten. Nach SCHULLER[5] erfordert jedoch eine einigermafsen deutliche Destillation des Metalles immerhin Rotglut, und RIEMSDYK fand bei 326° (Schmelzpunkt) in der That eine nur höchst minimale Flüchtigkeit dieses Metalles. Das spezifische Gewicht von Blei ist nach zahllosen Angaben sehr übereinstimmend etwas gröfser als 11(11.3—11.5) so dafs Blei stets sowohl unter geschmolzenem Chlorzink, wie unter geschmolzenem Chlorblei untersinken mufs. Die Leitfähigkeit des Chlorbleis für Elektrizität ist aufserdem eine ausgezeichnete, sie beträgt nach den Messungen von GRAETZ bei 510° 22500.10^{-7}, bei 580° 30000.10^{-7}, ausgedrückt in Quecksilbereinheiten.[6]

Es konnte somit keinem Zweifel unterliegen, dafs die Elektrolyse des Bleichlorides nicht nur sehr gut gelingen würde, sondern auch alle hier erforderlichen Bedingungen erfüllen würde.

Das Chlorblei liefs sich leicht in dem V-förmigen Rohre einschmelzen und die Elektrolyse zwischen den Kohlenelektroden geht glatt vor sich, es erweist sich als ein ausgezeichneter Leiter, der Boden des Röhrchens erfüllt sich rasch mit geschmolzenem Blei.

---

[1] *Chem. News* **20**, 32.
[2] DAMMER, l. c.
[3] *Journ. chem. Soc.* **35**, 563.
[4] *Compt. rend.* **95**, 183.
[5] *Ber. deutsch chem. Ges.* **1884**, 1550.
[6] Vergl. OSTWALD, *Allg. Chem.* **2**, 716.

Elektrolyse von geschmolzenem Cadmiumchlorid.

Da die Zinkerze zuweilen Cadmium-haltig und das Gelingen der elektrolytischen Ausbringung von geschmolzenem Cadmium aus geschmolzenem Cadmiumchlorid wahrscheinlich war, so wurde auch diese Kombination in den Kreis der Vorversuche gezogen. Den Schmelzpunkt des Cadmiumchlorids fand CARNELLEY zu 541°, GRAETZ fand ihn bei 530°. Der Siedepunkt liegt nach CARNELLEY und WILLIAMS bei 861 bis 954°. Das spez. Gewicht des festen Salzes ist übereinstimmend zu 3.6 bis 3.9 gefunden worden. Die zugehörigen Konstanten des Cadmiums sind:[1] Schmelzpunkt 315 bis 316° (WOOD), 320° (RADBERG), 328° (PERSON), 310 bis 320° (NIES und WINKELMANN), Siedepunkt 720° (BECQUEREL), 770° (CARNELLEY), 860° (DEVILLE und TROOST). Spez. Gewicht geschmolzen 7.9, erstarrt 8.6. Hiernach schmilzt das Cadmiumchlorid erst beträchtlich oberhalb des Schmelzpunktes des Metalles und schon ziemlich nahe seinem Siedepunkte, es war somit von vorneherein eine starke Flüchtigkeit des Metalles zu erwarten. Das geschmolzene Chlorid ist ein recht guter Leiter GRAETZ hat die Leitfähigkeit gemessen.

Das Einschmelzen des Salzes im V-Rohre mufs möglichst ohne zu starke Überhitzung geschehen, damit die Temperatur des Bades nicht auf den Siedepunkt des Cadmiums steigt. Das Salz schmilzt unter starker Volumkontraktion. Im Momente, wo der Strom geschlossen wird, entwickelt sich an der Anode Chlor, das Salz ist also vollkommen wasserfrei und gleichzeitig gehen von der Kathode braunschwarze, schwere Wolken aus, welche in der Flüssigkeit umherziehen und schliefslich dieselbe vollständig unter Braunfärbung erfüllen, während das reine Salz zu einer wasserhellen Flüssigkeit geschmolzen war.

Am Boden des Gefäfses wird gleichzeitig regulinisches und geschmolzenes Metall abgeschieden, doch verhältnismäfsig sehr wenig.

Hiermit ist bewiesen, dafs die Kombination geschmolzenes Chlorcadmium geschmolzenes Cadmium den hier geforderten Bedingungen genügt, doch nicht so glatt und vollkommen als dies bei Blei und Zink der Fall ist.

Wie schon erwähnt, konnte die starke Verteilung des ausgeschiedenen Cadmiums in Form der braunen Dämpfe in der Flüssigkeit einfach von der bereits sehr bedeutenden Dampfspannung des Cadmiums bei der Schmelztemperatur des Chlorcadmiums her-

[1] Vergl. DAMMER's *Handbuch* [2] 2, 489.

rühren. Es wäre jedoch auch möglich, dafs sich ein Cadmiumoxydulsalz bildet, so zwar, dafs sich das metallische Cadmium im stat. nasc. an der Kathode mit Chlorcadmium zu Cadmiumchlorür vereinigt. Es leitet sich diese Möglichkeit von der Stellung des Cadmiums im periodischen System zwischen Zink und Quecksilber her. Ich versuchte daher absichtlich die Schmelze eine Zeit lang möglichst mit den braunen Dämpfen zu sättigen und liefs sie dann erkalten. Sie erstarrte zu einer grauen Masse. Beim Lösen in Wasser hinterblieb ein metallisch flitterndes Pulver, das aus kleinen Kryställchen bestand. Das Pulver wurde abfiltriert, sorgfältig mit Wasser gewaschen und erwies sich dann in Salzsäure als schwerlöslich, eine Eigenschaft, die dem Cadmiummetall zukommt, aber auch davon herrühren konnte, dafs Cadmiumchlorür in Salzsäure etwas löslich sein würde. Die Lösung ergab mit Schwefelwasserstoff versetzt zunächst keinen Niederschlag, nach einiger Zeit entstand aber sehr plötzlich ein gelber Niederschlag. Hiernach ist die Bildung einer Oxydulverbindung des Cadmiums bei der Elektrolyse von geschmolzenem Cadmiumchlorid jedenfalls keine deutliche.

Von den zunächst wichtigen Kombinationen käme jetzt die

Elektrolyse von geschmolzenem Chlorsilber

in Betracht, doch sind die physikalischen Bedingungen für die gesonderte Ausführung dieses Versuches von vorneherein ungünstige. Der Schmelzpunkt des Chlorsilbers liegt nach Kohlrausch[1] bei 487°, nach Ehrhardt[2] bei ca. 490°. Der Siedepunkt desselben liegt sehr hoch, Victor Meyer und Biltz[3] konnten bei 1735° die Dampfdichte bestimmen. Das spezifische Gewicht des festen Chlorsilbers ist 5.5, das des geschmolzenen und wieder erstarrten ebenso. Da das spezifische Gewicht des geschmolzenen Silbers 10.4—10.5 beträgt, so würde dieses jedenfalls in einem Bade von Chlorsilber untersinken. Doch liegt der Schmelzpunkt des Silbers sehr hoch. Violle[4] bestimmte ihn kalorimetrisch zu 954°. Becquerel[5] fand ihn zu 916 bis 960°; Ledebur[6] zu 960°. Noch höher fanden ihn Prinsep, nämlich zu 990°, ferner Pouillet zu 1000°; Riemsdyk zu 1040°.

---

[1] *Wied. Ann.* **17**, 642.
[2] *Wied. Ann.* **24**, 215.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **22**, 725.
[4] *Compt. rend.* **89**, 702.
[5] *Compt. rend.* **55**, 826.
[6] *Wied. Ann.* (Beibl.) 5, 650.

Hiernach müfste es wohl möglich sein, Silber unter geschmolzenem Chlorsilber zu schmelzen, allein der Versuch ist jedenfalls im Glasröhrchen nicht ausführbar.

Indessen zeigt das Silber bei diesen Versuchen andere bemerkenswerte Eigenschaften. Versetzt man im V-Röhrchen eingeschmolzenes Chlorzink mit Chlorsilber, so löst sich letzteres in dem ersteren glatt und ziemlich rasch zu einer klaren Flüssigkeit auf, und zwar ist es, wie es scheint, in unbegrenzter Weise mit ersterem mischbar. Dieselben Erscheinungen treten ein, wenn man statt des Chlorzinks ein Bad von geschmolzenem Chlorblei verwendet. Elektrolysiert man diese Lösungen wie gewöhnlich zwischen den Kohlenelektroden, so scheidet sich in beiden Fällen stets zuerst das Silber aus. Es wächst in baumförmigen ungeschmolzenen Massen auf den Kathoden an (man mufs hierbei ein Hinüberwachsen zur Anode zu vermeiden suchen).

Sobald es abgeschieden ist, beginnt die Abscheidung von geschmolzenem Zink oder Blei. Das krystallinische Silber wird nun durch die herabrieselnden geschmolzenen Metallkugeln von der Kathode abgespült, indem es von denselben gleichzeitig gelöst wird und sich nun am Boden des V-Rohres als eine silberreiche geschmolzene Legierung ansammelt.

Der Gedanke, die Elektrolyse von geschmolzenem chlorsilberhaltigen Chlorzink oder chlorsilberhaltigem Chlorblei in der Weise auszuführen, dafs man von vorneherein in den Sumpf des V-Rohres ein Stückchen Zink oder Blei mit einschmilzt, in dieses die Kohlenkathode eintaucht, lag nahe. Sobald man in einem so vorgerichteten Systeme den Strom schliefst, sieht man sofort aus dem geschmolzenen Metall heraus die baumförmigen Aggregate von Silber in die Höhe schiefsen, während gleichzeitig an der Anode Chlor entweicht. Die Aggregate halten sich aber nicht lange, sie werden in kürzester Zeit von dem geschmolzenen Zink oder Bei gelöst. Eine leise Erschütterung des Apparates genügt, um sie momentan zum Verschwinden zu bringen.

Übrigens ist die Einwirkung des Stromes auf chlorsilberhaltiges Chlorzink oder Chlorblei in letzterem Falle kaum notwendig. Wirft man in geschmolzenes chlorsilberhaltiges Chlorzink ein Stückchen Zink ein, so überzieht es sich, sobald es geschmolzen ist, von selbst mit metallischem Silber, welches sich alsbald in dem Regulus zu einer geschmolzenen Legierung löst. Silber wird also durch geschmolzene elektropositivere Metalle aus geschmolzenem Chlorsilber reduziert.

Elektrolyse von geschmolzenem und gelöstem Kupferchlorid.

Die Elektrolyse des geschmolzenen reinen Kupferchlorides in der Absicht unternommen, geschmolzenes Kupfer auszubringen, ist aus den verschiedensten Gründen nicht durchführbar; jedenfalls nicht in dem V-förmigen Glasrohre. Das krystallisierte grüne Salz $CuCl_2.2H_2O$ schmilzt zwar leicht unter Entwässerung zu einer braunen Flüssigkeit im Glasröhrchen, der Siedepunkt des Produktes liegt nach Carnelley und Williams[1] zwischen 954 und 1032, während der Schmelzpunkt des Kupfers von Violle[2] zu 1054[3], von Ledebur zu 1100° angegeben wird. Somit ist die Kombination: geschmolzenes Kupfer, geschmolzenes Chlorkupfer undenkbar. Würde man aber Kupfer aus dem Chlorür ausbringen wollen, so würde, abgesehen davon, daſs auch hier die physikalischen Bedingungen ungünstige sind, der Übelstand hinzutreten, daſs das Chlor an der Anode das Chlorür in Chlorid umwandeln würde.

Ganz anders gestaltet sich die Ausbringung des Kupfers aus den geschmolzenen Lösungen seines Chlorides in anderen Chloriden, unter gleichzeitiger Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Zink. Um solche Lösungen herzustellen, genügt es, im V-Rohre Chlorzink einzuschmelzen, durch Erwärmen zu entwässern, und nachdem dies geschehen ist, das krystallisierte wasserhaltige Salz in das geschmolzene Bad einzubringen. Sofort beginnt eine Entwässerung desselben und das Salz löst sich in dem Maſse in dem geschmolzenen Chlorzink auf. Doch scheint die Löslichkeit keine groſse zu sein. Auch bei Anwendung von vorher entwässertem Salz können nur geringe Mengen klar von dem Chlorzink aufgenommen werden. Bei der Elektrolyse einer solchen Lösung unter Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Zink geht alles Kupfer in das Zink unter Bildung von Messing. Es ist dies für den vorliegenden Zweck eine wichtige Thatsache, da Kupfer nicht selten ein Nebenbestandteil der Blei- oder Zinkerze ist. Erst kürzlich fand es z. B. Kreichgauer[4] in dem Bleiglanze von Bliesenbach (Aggerthal, Rheinland). In den Zinkerzen wird es häufiger angetroffen und Mylius und Fromm[5] berücksichtigen es als eine Verunreinigung des käuflichen Zinks.

---

[1] *Journ. chem. Soc.* **37**, 126.
[2] *Compt. rend.* **89**, 702.
[3] *Wied. Ann.* und *Beibl.* **5**, 650.
[4] *Diese Zeitschr.* **9**, 89.
[5] *Diese Zeitschr.* **9**, 144.

Mischungen geschmolzener Metallchloride.

Schon aus dem voranstehend Mitgeteilten geht hervor, dafs die meisten Metallchloride im Schmelzflusse miteinander mischbar sind und sich ineinander auflösen. Ich habe in der That die verschiedensten Kombinationen nach dieser Richtung hin versucht. Mischungen, wie z. B. Chlorzink + Chlorsilber + Chlorblei + Chlorkupfer + Chlorkadmium in den verschiedensten Mengenverhältnissen schmelzen zu wasserhellen Elektrolyten von guter Leitfähigkeit zusammen. Aber auch die Chloride der Alkalimetalle und der alkalischen Erden fliefsen mit Chlorzink zu klaren verhältnismäfsig leicht schmelzbaren Elektrolyten zusammen. Die geschmolzene Mischung von Kochsalz und Chlorzink ist erwähnt worden, ebenso ist aber ein Zusatz von Chlorcalcium, Chlormagnesium etc. möglich. Das Hauptaugenmerk der vorliegenden Untersuchung ist aber stets auf Mischungen gerichtet, welche im wesentlichen aus Chlorzink und Chlorblei bestehen, und speziell wiederum auf solche, deren Hauptbestandteil Chlorzink ist. Ein Zusatz von Chlorblei zu geschmolzenem Chlorzink verändert übrigens die Eigenschaften dieses Körpers in sehr vorteilhafter Weise. Die Entwässerung des Chlorzinks über der Flamme, ohne Anwendung des elektrischen Stromes geht dann viel besser und gründlicher vor sich. Ich vermutete zuerst, dafs dies daher rührt, dafs Chlorblei ein so gänzlich unhygroskopischer Körper ist, doch ist hierin nicht der Grund zu suchen, denn in derselben Weise beeinflussen es das Chlormagnesium und namentlich das Chlorcalcium. Die letztere Thatsache ist für die vorliegenden Versuche zur Begründung eines gleichzeitigen Ausbringungprozesses von geschmolzenem Zink und Blei aus geschmolzenem chlorbleihaltigen Chlorzink durch Elektrolyse von besonderer Bedeutung, da Chlorzink aus Zinkerzen dargestellt in den meisten Fällen Chlorcalcium wohl enthalten wird.

Fraktionierte Elektrolyse geschmolzener Gemische von Chlormetallen.

Es ist oben schon gelegentlich erwähnt worden, dafs z. B. chlorsilberhaltiges Chlorzink in der Weise vom Strome zerlegt wird, dafs sich zunächst das Silber abscheidet. In derselben Weise wird aus chlorsilberhaltigem Chlorblei zuerst Silber ausgeschieden. Aus chlorbleihaltigem Chlorzink scheidet der Strom zunächst Blei ab. Aus chlorkupferhaltigem Chlorzink zunächst Kupfer. Chlorzink, welches Chlorsilber und Chlorblei enthält, wird in der Weise zerlegt, dafs

zuerst das Silber abgeschieden wird, dann das Blei, dann das Zink. Die Abscheidung der Metalle ist schliefslich eine quantitative. Ein Elektrolyt von Chlorzink, der nicht allzuviel Silber und Blei enthält, wird nach kurzer Zeit völlig von diesen Metallen befreit und enthält schliefslich keine Spur derselben. Man kann auf solche Weise in gemischten Elektrolyten mittels des Stromes eine fraktionierte Fällung der einzelnen Metalle vornehmen, wenn man die Reguli nach gewissen Zeiten entfernt, resp. den Elektrolyten, wie beschrieben, aus einem Röhrchen in das andere übergiefst. Die Fällung der einzelnen Metalle erweist sich in grofsen Grenzen ziemlich unabhängig von der Klemmenspannung, vorausgesetzt, dafs die Metalle in der elektrischen Spannungsreihe weit auseinanderliegen.

Es wird dies durch die Betrachtung der an der Kathode vor sich gehenden Sekundärprozesse einleuchtend. Wie schon erwähnt, fällt z. B. geschmolzenes metallisches Zink aus einer geschmolzenen Lösung von Chlorsilber in Chlorzink das Silber ohne Anwendung des Stromes gerade so aus, als wenn festes Chlorsilber durch Zink bei Gegenwart von Schwefelsäure reduziert würde. (Man führt derartige Cementationsversuche am besten in Probierröhrchen aus schwer schmelzbarem Glase aus.) Wenn nun an der Kathode gleichzeitig durch den Strom in geschmolzenem chlorsilberhaltigen Chlorzink mit dem Silber Zink ausgebracht wird, so wirkt letzteres sofort sekundär ein, macht Silber aus dem Chlorsilber frei und geht selbst wiederum in Lösung. Aus diesem Grunde ist die Klemmenspannung bei diesen Versuchen nicht von jener fundamentalen Bedeutung, wie dies von FREUDENBERG für die Fraktionierung von wässerigen Lösungen durch den Strom nachgewiesen worden ist, wohl verstanden innerhalb der angedeuteten Grenzen.

Ich habe nun zunächst ohne Berücksichtigung der Klemmenspannung quantitativ die Fraktionierung gemischter geschmolzener Chlormetalle verfolgt. Bei den folgenden Versuchen ist jedoch zu berücksichtigen, dafs die experimentelle Ausführung derselben ungemein schwierig ist. Erstens war bei der Anordnung der Versuche kein Kriterium dafür vorhanden, zu welchen Zeiten das Übergiefsen der Elektrolyten vorzunehmen war, diese Zeiten wurden daher beliebig gewählt. Hierdurch ist es oftmals vorgekommen, dafs z. B. ein Regulus, der anfangs sicherlich aus reinem Blei bestand, bereits Zink aufgenommen hatte, als er gewonnen wurde etc. — Zweitens ist das Übergiefsen und somit das Gewinnen der Metallreguli nach

der angewandten Methode so mühsam, und die dabei eintretenden Verluste an Substanz, die in dem alten Röhrchen zurückbleibt, so beträchtlich, dafs es im Interesse einer möglichst langen Fortführung ein und desselben Versuches geboten war, es nur möglichst selten vorzunehmen. Auch hierdurch kommt es, dafs die erhaltenen Reguli nicht der direkte Ausdruck für die Phasen der thatsächlich durch den Strom hervorgebrachten fraktionierten Abscheidung der Metalle nacheinander sind. Fafst man die Resultate jedoch dann vergleichend zusammen, so ergeben sich die oben aufgestellten Ansichten.

Trennung von Blei und Zink durch fraktionierte Elektrolyse der geschmolzenen Chloride.

In dem V-förmigen Röhrchen wurde Chlorzink eingeschmolzen, hierauf Bleichlorid zugefügt. Nachdem der Entwässerungsprozefs über der Gasflamme beendet war, wurde der Strom geschlossen. Erneutes Schäumen an den Elektroden deutet darauf, dafs der Elektrolyt noch nicht wasserfrei war. Die Gasentwickelung läfst bald nach und die Metallabscheidung beginnt. Nach 40 Minuten, während welcher die Stromstärke 0.5 Ampère betragen hatte, wurde die Elektrolyse abgebrochen, der Elektrolyt übergegossen und der Regulus gewonnen.

Fraktion 1. Der Regulus wurde sorgfältig mit Wasser gewaschen und analysiert. Er enthielt 97.34 % Blei, 1.30 % Zink, und aufserdem 1.35 % Cadmium, welche offenbar durch eine Verunreinigung der Materialien hineingeraten waren.

Fraktion 2. Das Übergegossene wurde abermals elektrolysiert. Die Stromstärke betrug während 10 Minuten 2 Ampère; während weiterer 25 Minuten 3 Ampères. Der Elektrolyt wurde jetzt abermals übergegossen. Der Regulus enthielt 84.54 % Zink, 14.71 % Blei, 0.62 % Cadmium.

Fraktion 3. Das Übergegossene wurde weiter elektrolysiert. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 3 Ampère. Der Regulus enthielt 1.30 % Blei, 96.15 % Zink und 2.55 % Cadmium. Das Cadmium hat wieder zugenommen, es scheint also unregelmäfsig auszufallen. Hingegen ist die Zunahme des Zinks bereits beträchtlich, das Blei ist aber fast völlig ausgefällt.

Fraktion 4. Der übergegossene Elektrolyt enthält, wie aus der vorstehenden Analyse ersichtlich, jedenfalls nicht mehr viel Blei und besteht vielleicht jetzt schon aus reinem Chlorzink. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 2 Amp. Der Regulus

enthielt 1.23 % Blei, 97.30 % Zink und 1.37 % Cadmium. Der Elektrolyt war also immer noch Blei- und Cadmiumhaltig gewesen.

Fraktion 5. Dauer des Stromschlusses 40 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der erhaltene Regulus ist **reines Zink.** Es gelang, in demselben nicht die Spur von fremden Metallen bei wiederholten Analysen nachzuweisen. Bemerkenswert ist, dafs mit dem Blei gleichzeitig auch das Cadmium verschwunden war. Der Elektrolyt ist jetzt reines Chlorzink, die folgende

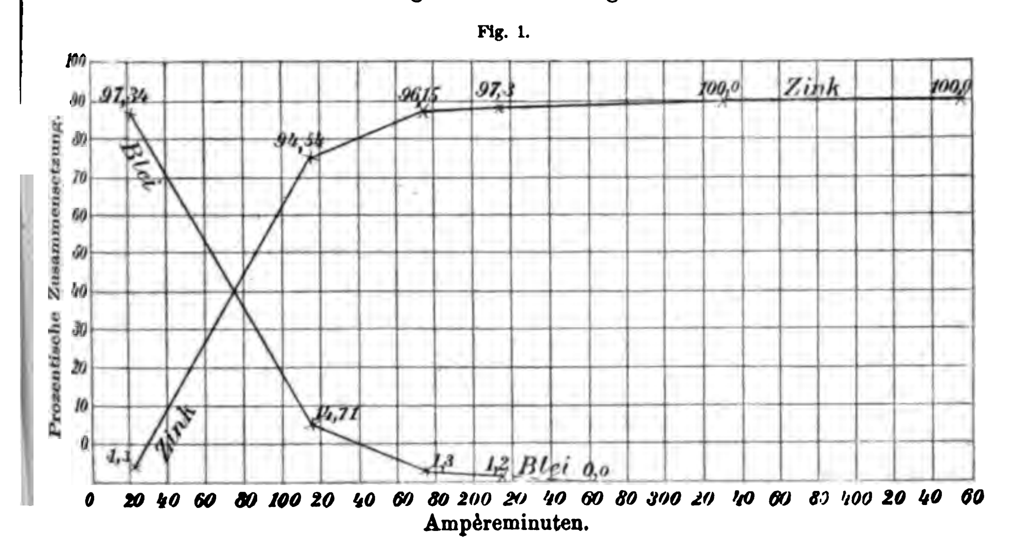
Fraktion 6 ergab daher ebenfalls bei der Elektrolyse einen Regulus von reinem Zink. Dauer der Elektrolyse 30 Minuten. Stromstärke 4 Amp.

In der folgenden Tabelle sind die erhaltenen Resultate zusammengestellt.

	Ampèreminuten vom Beginn der Elektrolyse an gerechnet	Regulus		
		Pb	Cd	Zn
Fraktion 1	20	97.34	1.35	1.30
„ 2	115	14.71	0.62	84.54
„ 3	175	1.30	2.55	96.15
„ 4	215	1.23	1.37	97.30
„ 5	335	0.00	0.00	100.0
„ 6	455	0.00	0.00	100.0

Hiernach sind die folgenden Kurven gezeichnet.

Fig. 1.



Ampèreminuten.

Wie man sieht, gelingt es auf diese Weise völlig reines Chlorzink darzustellen, welches bei der Elektrolyse reines Zink liefern mufs. Der Aufstieg der Zinkkurve, sowie der Abfall der Bleikurve hängen ohne Zweifel mit der Klemmenspannung zusammen, die bei den vorliegenden Versuchen sehr grofs gewesen ist. Das so erhaltene reine Chlorzink zeigt sehr bemerkenswerte Eigenschaften, die ich bereits Seite 86 beschrieben habe. Nach den gewonnenen Erfahrungen mufs ich wiederholen, dafs reines und völlig wasserfreies Chlorzink ein sehr schwer zugänglicher Körper ist. Das so erhaltene Zink besitzt ebenfalls sehr augenfällige Eigenschaften. Es erstarrt zu einer prachtvoll silberweifsen Kugel von lebhaftem Glanze, die Oberfläche derselben zu wohlgeordneten sechsseitigen Tafeln. Ich befinde mich bei diesen Beobachtungen in Übereinstimmung mit der inzwischen erschienenen Untersuchung von Mylius und Fromm.

Trennung von Blei, Silber und Zink durch fraktionierte Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride.

In dem V-Rohre wurde Chlorzink eingeschmolzen. Nachdem es hierin entwässert war, wurde Chlorblei hinzugefügt, das bei seiner Auflösung eine abermalige weitere Entwässerung des Chlorzinks hervorruft. Nachdem dieselbe vorüber ist, wurde Chlorsilber hinzugefügt, dasselbe löst sich leicht und glatt in dem Schmelzflusse auf.

Fraktion 1. Es wurde jetzt der Strom geschlossen. Unter gleichzeitigem Schäumen an beiden Elektroden scheidet sich an der Kathode ein schwammförmiges krystallisiertes Metall ab. Dauer des Stromschlusses 10 Minuten. Stromstärke 0.25 Amp. Das Metall läfst sich mit der Elektrode aus dem Elektrolyten herausziehen und von derselben abstreifen.

Das Metall stellte nach dem Waschen mit Wasser eine ungeschmolzene, weifslich metallglänzende Masse vor. Die Menge derselben war sehr gering und die Analyse daher schwierig durchzuführen. Das Produkt enthielt merkwürdigerweise Chlorsilber und zwar 19.4 %, ferner enthielt es 60.6 % metallisches Silber, 7.5 % Zink und etwas Blei. Zieht man hieraus die Summe = 87.5 %, so würde ein Rest 12.5 % verbleiben, von dem ein Teil auf das Blei zu rechnen ist, ein anderer auf Verunreinigungen, die von dem Abstreifen der Elektrode herrühren, und ein dritter endlich wahrscheinlich einem Verluste bei der Bestimmung des vorhandenen Chlorsilbers entspricht.

Fraktion 2. Nachdem die Elektrode wieder eingesenkt worden war, wurde die Elektrolyse fortgesetzt. Dauer derselben 10 Minuten. Stromstärke 0.25 Amp. Der Entwässerungsprozefs des Elektrolyten ist noch nicht beendet, gleichzeitig scheidet sich abermals schwammförmiges Metall an der Kathode ab. Dasselbe wurde abermals durch Herausnahme und Abstreifen der Elektrode entfernt. Diese Analyse war wiederum wegen der geringen Menge sehr erschwert. Es ergab sich 80.5 % metallisches Silber, 7.0 % Zink, 2.35 % Chlorsilber, 8.12 % Blei. Der Chlorsilbergehalt dieser Fraktion ist entschieden geringer geworden, dafür der Gehalt an metallischem Silber gröfser. Der Gehalt an Zink und Blei scheint gleich geblieben zu sein. Es ist sehr bemerkenswert, dafs diese Fraktionen so viel Zink enthalten.

Fraktion 3. Die Kathode wurde abermals eingesenkt. Bei Stromschlufs zeigte sich der Elektrolyt immer noch nicht ganz entwässert, die Gasentwickelung erreicht jedoch während dieser Fraktion ihr Ende. Dauer des Stromschlusses 10 Minuten; Stromstärke 0.25 Amp. Das ausgeschiedene Metall nimmt an der Kathode jetzt die Form krystallinischer baumförmiger Aggregate an und haftet gut an derselben. Die Kathode wurde herausgehoben und der geringe Niederschlag nach dem Waschen analysiert. Es wurde gefunden 80 % Silber, ca. 14 % Zink, ferner Blei und noch etwas Chlorsilber, dessen Menge fast endgültig verschwunden ist.

Fraktion 4. Nachdem die Kathode wieder eingesenkt worden war, zeigte sich nach Stromschlufs eine schwache Gasentwickelung an derselben, die bald wieder verschwand. Dauer des Stromschlusses 10 Minuten. Stromstärke 0.5 Amp. Das sich bei Stromschlufs abscheidende Metall ist jetzt halbflüssig-halbkrystallinisch und fühlt sich mit der Elektrode umgerührt wie ein zähes Amalgam an. Erwärmt man den Elektrolyten stärker, so wird es völlig flüssig und erstarrt jedoch wieder halbflüssig bei geringer Abkühlung. Es gelang mir mittels der Kathode den erstarrten Regulus aus dem geschmolzenen Bade herauszuholen. Er enthielt 0.56 % Chlorsilber, 0.97 % Silber, 97.63 % Blei und 0.60 % Zink. Bemerkenswert ist, dafs der Elektrolyt hiernach schon fast völlig entsilbert ist und dafs gleichzeitig die Abscheidung von Zink in ungemein starker Weise nachgelassen hat, während gleichzeitig die normale Abscheidung von Blei begonnen hat.

Fraktion 5. Die Kathode wurde wiederum eingesenkt. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 0.75 Ampère. Es scheidet sich abermals ein halbflüssiges Amalgam ab. Bei Wegnahme

der Flamme erstarrt es unter dem noch flüssigen Elektrolyten. Es gelang mir abermals es mittels der Kathode herauszuholen. Hier bildet es dann einen wohlgeflossenen und erstarrten Metallregulus. Er enthielt 96.96 % Blei, 0.49 % Silber und 2.5 % Zink.

Fraktion 6. Die Elektrolyse wurde nunmehr während 20 Minuten mit 1 Amp. und während weiterer 20 Minuten mit 2.5 Amp. fortgesetzt. Das Metall scheidet sich jetzt bereits als wohlgeschmolzener Regulus ab. Es gelang mir abermals, denselben erstarren zu lassen und mit der Kathode herauszunehmen. Er enthielt 49.00 % Zink, 50.57 % Blei und 0.40 % Silber. Bemerkenswert ist, dafs er immer noch silberhaltig ist, während die Zinkausbringung schon in vollem Gange ist. Doch rührt der Silbergehalt ohne Zweifel aus den Anfangsstadien dieser langen Fraktionsepoche her und ebenso der hohe Zinkgehalt von dem Endstadium. Es war bei der Beobachtung des Fortganges der Elektrolyse deutlich zu erkennen, dafs die Bleiabscheidung im wesentlichen beendet war, während gleichzeitig die Zunahme der Zinkabscheidung sichtbar wurde. Man konnte namentlich gegen Ende der Operation sehen, wie die herabfallenden Metalltropfen eine verschiedene Beschaffenheit von dem im Sumpfe vorhandenen Metall zeigten und sich in diesem allmählich auflösten.

Fraktion 7. Dauer des Stromschlusses 25 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der Regulus liefs sich mit der Kathode entfernen. Er enthielt 2.51 % Blei und 98.01 % Zink. Letztere Bestimmung ist etwas zu hoch ausgefallen. Silber konnte nicht nachgewiesen werden. Während der Elektrolyt also noch bleihaltig gewesen war, war er doch schon vollständig entsilbert.

Fraktion 8. Dauer des Stromschlusses 40 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Es gelang nicht, den Regulus zu entfernen, der Elektrolyt wurde in ein anderes Röhrchen übergegossen. Der Regulus hatte bereits äufserlich das charakteristische und unverkennbare Aussehen des reinen Zinks. In der That konnten fremde Metalle in demselben nicht nachgewiesen werden.

Fraktion 9. Nachdem der Elektrolyt schon während der vorigen Fraktion aus reinem Chlorzink bestanden hatte, mufste er natürlich auch diesmal reines Zink ergeben. Bei Stromschlufs ergab sich, dafs er während des Umgiefsens, das kaum eine Minute Zeit beansprucht hatte, in das vorgewärmte andere V-Röhrchen dennoch Wasser angezogen hatte, die dementsprechende Gasentwickelung an der Kathode liefs jedoch bald nach und es bestand der Elektrolyt

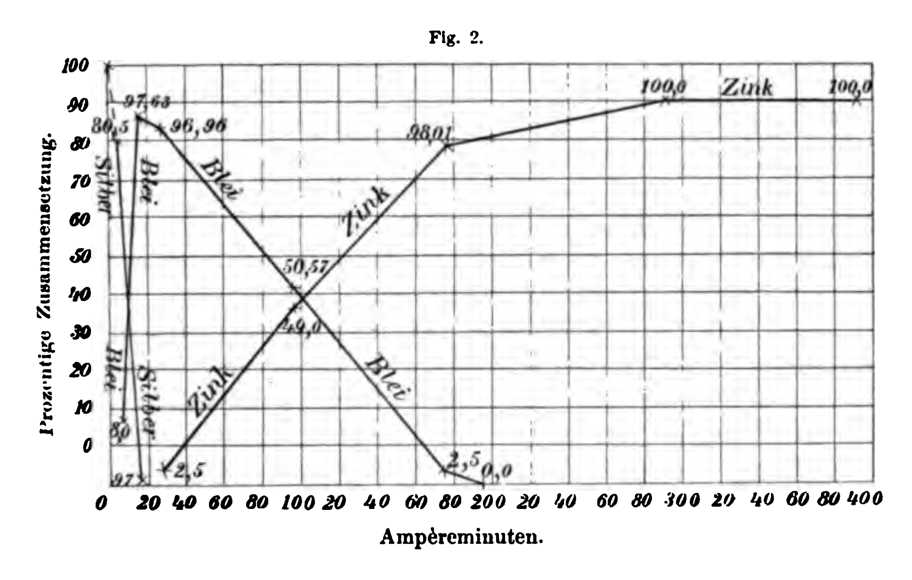
dann wieder aus reinem Chlorzink. Während der Dauer von 25 Min. betrug die Stromstärke 2 Amp., während weiterer 20 Min. 2.5 Amp. Der Regulus bestand aus reinem Zink.

Ich fasse die Resultate in eine Tabelle zusammen, der ich Ampèreminuten zu Grunde lege.

	Ampèreminuten vom Beginn ab	Regulus			
		Ag	Pb	Zn	(AgCl)
Fraktion 1	2.5	60.6	ca. 8.0	7.5	19.4
„ 2	5.0	80.5	8.15	7.0	2.35
„ 3	7.5	80.0	ca. 5.0	14.0	Spur
„ 4	12.5	0.97	* 97.63	0.60	0.56
„ 5	27.5	0.49	96.96	2.5	—
„ 6	97.5	0.40	50.57	49.00	—
„ 7	172.5	0.00	2.51	98.01	—
„ 8	290.5	0.00	0.00	100.0	—
„ 9	390.5	0.00	0.00	100.0	—

Die folgende Figur ist hiernach gezeichnet.

Fig. 2.



Ampèreminuten.

Das Resultat dieses Versuches ist zunächst, dafs sich geschmolzenes Chlorzink, das sowohl Chlorblei als auch Chlorsilber enthält, elektrolytisch sowohl entbleien als auch entsilbern läfst, und zwar so vollständig, dafs es nachher reines Zink liefert. Bei

den eingehaltenen Bedingungen ist allerdings die Entsilberung von der Entbleiung nicht zu trennen gewesen, beide Metalle fallen mehr oder minder gleichzeitig aus, wenn auch die ersten Fraktionen silberreicher und bleiärmer sind. Merkwürdig ist, dafs in den ersten Fraktionen zunächst das Zink mit dem Silber vor oder gleichzeitig mit dem Blei ausfällt, dafs dies Metall dann während der eigentlichen Bleifällung (Fraktion 4) wieder verschwindet um dann, wenn die Bleifällung abnimmt, wieder aufzutauchen, bis schliefslich der ganze Vorgang in die Zinkfällung allmählich übergeht.

Vom praktischen Standpunkte aus ist zu bemerken, dafs man zweckmäfsig die Entsilberung nicht in der Weise vornehmen wird, wie es hier geschehen ist, vielmehr wird man dem Bade von vornherein eine geschmolzene Kathode von Blei oder Zink zusetzen, dann wird die Entsilberung jedenfalls noch regelmäfsiger vor sich gehen, als es hier der Fall ist, weil sich das entstandene Silber in der Kathode auflöst. Um dies zu erhärten, wurde der folgende Versuch unternommen.

Trennung von Silber und Zink durch fraktionierte elektrolytische Fällung ihrer geschmolzenen Chloride bei Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Blei.

In dem V-Röhrchen wurde Chlorzink bis zur Entwässerung eingeschmolzen, hierauf Chlorsilber zugefügt, das sich leicht darin auflöst und schliefslich ein Stück metallisches Blei. Das Blei schmolz und sammelte sich im Sumpfe des Röhrchens an. Es ist eine Reaktion zwischen dem geschmolzenen Metalle und dem Elektrolyten (Abscheidung von metallischem Silber, das sich in dem Bleiregulus auflöst) deutlich wahrnehmbar.

Fraktion 1. Eine Probe des ursprünglich zugefügten Bleies war zurückbehalten worden und wurde der Analyse unterworfen. Es ergab sich 99.56 °/₀ Blei. Das Blei war also wesentlich rein.

Fraktion 2. Der Strom wurde geschlossen, seine Stärke betrug während 15 Minuten 0.5 Amp. und während weiterer 30 Min. 2.5 Amp. Die Elektrolyse wurde jetzt abgebrochen und der flüssige Inhalt in ein anderes Röhrchen übergegossen. Der so gewonnene Regulus enthielt 5.96 °/₀ Silber, 5.50 °/₀ Zink, 88.42 °/₀ Blei. Bemerkenswert ist, dafs der Regulus zinkhaltig geworden ist.

Fraktion 3. Dauer des Stromschlusses 60 Minuten. Stromstärke 2.5 Amp. Der Regulus enthielt 98.84 °/₀ Zink, 0.99 °/₀ Blei. Die folgende Tabelle enthält wiederum die Resultate.

	Gefunden:		
	Ag	Zn	Pb
Fraktion 1.	—	—	99.56
Fraktion 2.	5.96	5.50	88.42
Fraktion 3.	0.00	98.84	0.99

Er war silberfrei. Der Elektrolyt war somit in der vorigen Periode vollständig entsilbert worden und wäre auch von Blei befreit gewesen, wenn sie von etwas längerer Dauer gewesen wäre. Als Gegenstück zu diesem Versuche dient der folgende, bei welchem als geschmolzene Kathode Zink angewendet wurde.

Trennung von Silber und Zink durch fraktionierte elektrolytische Fällung ihrer geschmolzenen Chloride bei Anwendung einer Kathode aus geschmolzenem Zink.

Der Versuch wurde genau wie der vorhergehende ausgeführt. In das V-Röhrchen wurde Chlorzink mit Chlorsilber eingeschmolzen und dem Gemenge ein Stückchen metallisches Zink zugefügt.

Fraktion 1. Noch ehe das Zink schmilzt, umgiebt es sich mit prachtvollen baumförmigen Aggregaten von metallischem Silber, die sich beim Schmelzen des Metalles sofort in demselben auflösen. Nach Verlauf von einer Stunde wurde die geschmolzene Masse in ein anderes Röhrchen umgegossen. Eine Einwirkung des Stromes hat bei diesem Versuch nicht stattgefunden. Die Analyse des Regulus ergab 90.83 % Zink, 4.81 % Silber, 3.86 % Blei.

Fraktion 2. Es wurden nunmehr die Elektroden eingesenkt und die von dem eben beschriebenen Cementationsprozefs abgegossene geschmolzene Masse der Elektrolyse unterworfen. Dauer der Einwirkung 110 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der Strom wurde dann unterbrochen und der Elektrolyt in ein anderes Röhrchen übergossen. Der erhaltene Regulus enthielt 0.29 % Silber, 0.75 % Blei, 98.34 % Zink. Der Elektrolyt war also noch etwas silberhaltig gewesen, der Cementationsprozefs war somit — was begreiflich ist — nur bis zu einem Gleichgewichtszustande vorgeschritten, hatte aber eine völlig quantitative Abscheidung des Silbers nicht zur Folge gehabt, die Menge des noch vorhandenen Silbers war gering.

Fraktion 3. Dauer des Stromschlusses 40 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der erhaltene Regulus war reines Zink. Er enthielt weder Blei noch Silber, auch nicht Spuren dieser Metalle. Mithin

war der Elektrolyt abermals völlig von Blei wie von Silber befreit worden.

Welche Bedeutung die vorliegenden Versuche eines mit Elektrolyse kombinierten Cementationsprozesses haben, wird jedem Sachkundigen ohne weitere Erläuterung einleuchten.

Trennung von Kupfer und Zink durch fraktionierte elektrolytische Fällung ihrer geschmolzenen Chloride bei Anwendung von geschmolzenem Zink als Kathode.

In dem V-Röhrchen wurde Chlorzink bis zur Entwässerung eingeschmolzen und hierauf krystallisiertes Kupferchlorid eingebracht. Wie schon früher erwähnt, löst sich das Salz unter Entwässerung darin auf. Nachdem dies beendet ist wird ein Stückchen metallisches Zink eingeworfen.

Fraktion 1. Sobald das Zink in die geschmolzene Masse eingeworfen ist, tritt eine deutlich sichtbare Reaktion ein. Die ursprünglich bernsteingelbe klare Flüssigkeit entfärbt sich, während sich zu gleicher Zeit das Zink aufbläht und Auswüchse erhält, die sich aber nach kurzer Zeit in demselben auflösen. Nach einiger Zeit schwimmt in der Flüssigkeit ein schmutzig-weifser Körper umher. In diesem Zustand ist dann eine weitere Veränderung nicht zu bemerken. Der weifse Körper ist jedenfalls Kupferchlorür. Die Flüssigkeit wurde nun in ein anderes Röhrchen übergegossen. Der erhaltene Regulus enthielt 88.84 % Zink, 9.07 % Kupfer und 2.03 % Blei.

Hiernach läfst sich auch das Kupfer aus geschmolzenem Chlorzink durch geschmolzenes Zink cementieren.

Fraktion 2. In die von dem Cementationsprozefs (Fraktion 1) abgegossene geschmolzene Masse wurden jetzt die Elektroden eingesenkt und der Strom geschlossen. Dauer der Elektrolyse 30 Min. Stromstärke 3 Amp. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt wieder klar. Er wurde abgegossen. Der gewonnene Regulus enthielt 1.5 % Kupfer, 0.04 % Blei und 98.42 % Zink. Wie in den vorigen Fällen war der Cementationsprozefs mithin nur bis zu einem Gleichgewichtszustande fortgeschritten, der Strom entfernt dann die letzten Spuren von Kupfer (und das hier als Verunreinigung vorhandene Blei).

Fraktion 3. Dauer des Stromschlusses 20 Minuten. Stromstärke 3 Amp. Der erhaltene Regulus ist reines Zink und erweist sich frei von Kupfer (und Blei).

Die folgende Tabelle enthält wiederum die Resultate:

	Regulus		
	Zn	Cu	Pb
Fraktion 1. (Cementationsprozefs)	88.84	9.07	2.03
Fraktion 2. (Elektrolyse)	98.42	1.50	0.04
Fraktion 3.		reines Zink	

Auch dieser Versuch lehrt die Anwendbarkeit eines kombinierten Cementations- und elektrolytischen Verfahrens.

Bestimmung der elektrolytischen Zersetzungsspannung der geschmolzenen Elektrolyte.

Nachdem im vorhergehenden gezeigt wurde, dafs nicht nur reines Chlorzink, sondern auch Blei-, Cadmium-, Kupfer-, Silber- etc. haltiges sich glatt elektrolysieren läfst, war es von Wichtigkeit zu wissen, ob dieser Vorgang eine hohe oder geringe Badspannung erfordert. Die Bestimmung derselben ist infolge der oben auseinandergesetzten Eigenschaften und des Verlaufes der Elektrolyse von Chlorzink schwierig, sie konnte vorläufig nur nach folgender Methode ausgeführt werden. Im V-Röhrchen wurde Chlorzink bis zur Entwässerung eingeschmolzen, hierauf die Elektroden eingetaucht und der Strom so lange durchgeleitet, bis der Elektrolyt völlig entwässert und eine beträchtliche Menge geschmolzenes Metall zur Abscheidung gekommen war, die den Sumpf des Röhrchens teilweise erfüllte. Nachdem die Elektrolyse in vollem Gange war, wird die Stromstärke, mit welcher sie vor sich geht, abgelesen. (Ampères während der Elektrolyse = A_E). Es wird hierauf innerhalb des Bades Kurzschlufs hergestellt, indem man die Kathode bis in den geschmolzenen Regulus einsenkt. Ob der Kurzschlufs richtig vorhanden ist, kann mit ausgezeichneter Schärfe daran gesehen werden, dafs sich an der Anode keine Spur von Chlor mehr entwickelt. Hierbei zeigt das Ampèremeter ein Steigen der Stromstärke an. Es wird nun in die Leitung so viel Widerstand eingeschaltet, bis die Stromstärke auf die während der Elektrolyse vorhandene reduziert ist. Die Widerstände werden abgelesen, sie ergeben die elektromotorische Kraft des Bades.

Zersetzungsspannung von reinem, geschmolzenem Chlorzink.

Reines Chlorzink, dargestellt aus reinem Zink durch Auflösen in reiner Salzsäure, Abdampfen und Schmelzen, im V-Röhrchen eingeschmolzen ergab nach eben beschriebener Methode bei Anwen-

dung von zunächst stärkeren Strömen und allmählicher Abminderung derselben durch Einschaltung äufserer Widerstände (aufser den Vergleichswiderständen) in Reihen von möglichst gleichen Einzelversuchen ausgeführt, aus denen Mittelwerte gezogen werden können, folgende Zahlen.

Reihe 1.	A_E	Ω_B		V
	2.42	2.2		5.32
	1.63	2.3		6.05
	2.61	2.1		5.48
			Mittel:	5.61 Volt.

Reihe 2.	A_E	Ω_B		V
	2.0	2.3		4.6
	1.55	2.6		4.03
	2.09	2.2		4.60
	1.32	3.2		4.22
	1.11	3.7		4.11
			Mittel:	4.312 Volt.

Reihe 3.	A_E	Ω_B		V
	0.74	2.0		1.48
	0.64	3.5		2.24
	0.61	3.5		2.14
	0.61	3.5		2.14
	0.60	3.6		2.16
			Mittel:	2.032 Volt.

Reihe 4.	A_E	Ω_B		V
	0.85	1.29		2.0
	0.95	1.46		1.9
	1.0	1.55		1.7
			Mittel:	1.866 Volt.

Reihe 5.	A_E	Ω_B		V
	0.71	1.9		1.35
	0.52	1.5		0.78
	0.57	1.95		1.11
	0.57	1.5		0.86
	0.64	1.50		0.96
	0.64	1.80		1.15
	0.69	1.5		1.04
	0.69	1.4		0.96
			Mittel:	1.026 Volt.

Reihe 6.

A_E	Ω_B	V
0.64	1.7	1.08
0.64	1.5	0.96
	Mittel:	1.020 Volt.

Reihe 7.

A_E	Ω_B	V
0.5	1.5	0.75
0.44	2.0	0.88
0.44	2.0	0.88
0.44	2.0	0.88
	Mittel:	0.828 Volt.

Reihe 8.

A_E	Ω_B	V
0.286	2.0	0.572
0.293	2.0	0.586
	Mittel:	0.579 Volt.

Reihe 9.

A_E	Ω_B	V
0.27	2.0	0.54
0.27	2.0	0.54
0.28	2.0	0.56
	Mittel:	0.546 Volt.

Die Elektrolyse ist in vollem Gange, an der Anode lebhafte Chlorentwickelung, deutliche Zinkabscheidung an der Kathode.)

Reihe 10.

A_E	Ω_B	V
0.29	1.5	0.44
0.29	1.5	0.44
0.286	1.8	0.42
0.286	1.5	0.43
0.29	1.2	0.35
	Mittel:	0.416 Volt.

Reihe 11.

A_E	Ω_B	V
0.15	ca. 2.0	0.3
0.15	ca. 2.0	0.3
0.15	ca. 2.0	0.3
	Mittel:	0.3 Volt.

(Die elektrolytische Zersetzung ist vollkommen im Gange.)

Reihe 12.	A_E	Ω_B	V
	0.07	ca. 2.0	0.14
	0.07	ca. 2.0	0.14
	0.07	ca. 2.0	0.14
		Mittel:	0.14 Volt.

(Es findet noch immer eine sehr deutlich sichtbare Metallabscheidung an der Kathode und eine Chlorentwickelung an der Anode statt.)

Zu diesen Versuchen ist zu bemerken, daſs infolge der Versuchsanordnung eine Diffusion des Chlors von der Anode zur Kathode durch den Elektrolyten nicht nur nicht ausgeschlossen, sondern auch wahrscheinlich ist. Dieselbe bewirkt eine Depolarisation, welche mit einer Verminderung der Zinkabscheidung verbunden ist. Dieser zufolge ist es möglich, für die Badspannung so niedere Werte zu finden, als insbesondere die der letzten Serien ergeben haben. Um zu konstatieren, bei welcher kleinstmöglichen Badspannung eine rationelle Ausbringung von Zink noch thunlich ist, ist ein bei Anwendung von bestimmter Badspannung dem FARADAY'schen Gesetze entsprechender Ausbringungsversuch notwendig, der unten beschrieben ist.

Zersetzungsspannung von rohem Chlorzink
(direkt aus Erzen dargestellt).

Für die Technik ist der Versuch wichtig, die Zersetzungsspannung von Chlorzink zu bestimmen, welches direkt aus Zinkerzen dargestellt ist, und daher Silber und Blei enthält. Ich habe die Darstellung des Chlorzinks aus Zinkerzen noch nicht erwähnt und muſs daher vorgreifen. Zur Darstellung von Chlorzink aus Zinkerzen eignen sich alle gerösteten Zinkerze ohne Rücksicht auf ihren Bleigehalt. Im Laboratorium wurden dieselben in der Weise behandelt, daſs man einige Kilogramm derselben in einem groſsen emaillierten Eisengefäſs, das mit einem hermetisch schlieſsenden Deckel versehen ist (PAPIN'scher Topf), mit mäſsig konz. Salzsäure (nach Berechnung) mischte und auf einem durch einen Gasmotor angetriebenen Schütteltisch schüttelte. In etwa 10 Minuten ist die Reaktion unter starker Erhitzung beendet und das Erz bis auf einen Rückstand, der ausschlieſslich aus Gangart besteht, gelöst. Die dickölige Lösung enthält auch das Blei und Silber als Chlorblei und Chlorsilber. Sie wird durch einen Spitzbeutel abfiltriert und aus den Laugen das Eisen, welches als Oxyd vorhanden ist, durch

Zusatz von neuem Erz gefällt. Man erhält eine Lösung, welche mit Rhodankalium keine rote Färbung mehr giebt. Wenn andere Reinigungen, welche die Entfernung aller Metalle, aufser Blei, Silber und Zink, zum Zwecke haben, nicht weiter notwendig sind, wird die Lauge eingedampft und schliefslich geschmolzen. Das Produkt, welches man so erhält, ist rein weifs, läfst sich vorzüglich entwässern und elektrolysieren, resp. einer fraktionierten elektrolytischen Fällung unterwerfen.

Wie die folgenden Versuche zeigen, unterscheidet sich die Badspannung in keiner Weise von der des reinen Chlorzinks.

Die Beobachtungen sind:

Reihe 1.	A_E	Ω_B	V
	4.93	1.15	5.67
	5.34	1.4	7.48
	6.11	1.05	6.41
	6.46	1.0	6.46
	5.55	0.9	4.99
	6.75	0.95	6.41
		Mittel:	6.236 Volt.

Reihe 2.	A_E	Ω_B	V
	3.63	1.5	5.52
	3.76	1.45	5.45
	4.00	1.35	5.40
	4.17	1.25	5.21
	3.61	1.48	5.34
		Mittel:	5.384 Volt

Reihe 3.	A_E	Ω_B	V
	1.73	1.45	2.51
	1.92	1.3	2.50
	1.55	1.75	2.71
	1.64	1.70	2.79
	1.94	1.2	2.32
	1.73	1.5	2.60
	1.92	1.1	2.11
	1.77	1.2	2.12
	1.64	1.7	2.79
	1.55	1.7	2.64
	1.55	1.7	2.64
	1.57	1.6	2.51
		Mittel:	2.52 Volt.

Reihe 4.

A_E	Ω_B	V
1.73	1.6	2.77
1.35	1.6	2.48
	Mittel:	2.525 Volt.

Reihe 5.

A_E	Ω_B	V
1.55	1.4	2.20
1.34	1.4	1.87
1.78	1.55	1.21
0.93	2.0	1.86
1.75	1.0	0.75
1.64	1.1	1.80
1.55	1.2	1.86
1.36	1.4	1.90
1.36	1.3	1.77
	Mittel:	1.691 Volt.

Reihe 6.

A_E	Ω_B	V
0.64	2.0	1.28
0.69	1.9	1.31
0.71	1.55	1.10
0.71	1.6	1.14
0.71	1.6	1.14
0.59	2.0	1.18
	Mittel:	1.191 Volt.

Reihe 7.

A_E	Ω_B	V
0.43	2.0	0.96
	Mittel:	0.96 Volt.

Reihe 8.

A_E	Ω_B	V
0.271	2.0	0.54
0.271	2.0	0.54
	Mittel:	0.54 Volt.

(Die elektrolytische Abscheidung von Zink ist noch in vollem Gange.)

Reihe 9.

A_E	Ω_B	V
0.16	3.0	0.48
0.167	3.0	0.51
	Mittel:	0.495 Volt.

(Es findet eine deutliche Metallabscheidung statt.)

Bezüglich der vorstehenden Versuche ist das gleiche wie im vorigen Kapitel zu erwähnen.

Zersetzungsspannung von Chlorblei.

Bleichlorid wurde eingeschmolzen und die Spannung in derselben Weise bestimmt wie bei den vorigen Versuchen.

Es ergab sich:

Reihe 1.	A_E	Ω_B	V
	1.72	0.68	1.17
	1.63	0.65	1.06
		Mittel:	1.115 Volt.

Reihe 2.	A_E	Ω_B	V
	0.53	1.0	0.53
	0.46	1.1	0.51
		Mittel:	0.52 Volt.

Reihe 3.	A_E	Ω_B	V
	0.286	1.4	0.40
	0.200	1.5	0.30
		Mittel:	0.35 Volt.

(Die elektrolytische Abscheidung von geschmolzenem Blei ist in bestem Gange.)

Reihe 4.	A_E	Ω_B	V
	0.20	1.5	0.30
	0.19	1.8	0.34
		Mittel:	0.32 Volt.

(Vollkommen lebhafte Abscheidung von Blei.)

Reihe 5.	A_E	Ω_B	V
	0.14	1.5	0.21
	0.14	1.5	0.21
		Mittel:	0.21 Volt.

(Die elektrolitische Abscheidung von geschmolzenem Blei ist noch immer in vollem Gange.)

Reihe 6. Es wurde jetzt eine weitere Herabminderung der Stromstärke bewirkt. Die gebrauchten Apparate gestatteten nur noch eine Schätzung:

A_E	Ω_B	V
0.07	1.5	0.105
	Mittel:	0.105 Volt.

(Die Elektrolyse befindet sich hierbei immer noch in vollem Gange.)

Die Badspannung des Chlorbleis ist hiernach geringer als die des Chlorzinks.

Ausbringungsversuch.

Wie schon oben erwähnt, ist bei der vorliegenden Versuchsanordnung zur Bestimmung der Badspannung von Chlorzink eine Diffusion von Chlor von der Anode zur Kathode nicht nur nicht ausgeschlossen, sondern sogar wahrscheinlich. Hierdurch wird eine Depolarisation hervorgerufen, welche zwar eine Erniedrigung der elektromotorischen Gegenkraft des Bades bewirkt, aber gleichzeitig eine Verringerung der Abscheidung von Metall an der Kathode hervorruft, so dafs dieselbe geringer wird als dem Faraday'schen Gesetze entspricht. Es war daher notwendig zu versuchen, ob bei Anwendung von solcher Badspannung die Abscheidung von Zink noch quantitativ verläuft.

Meinen Erfahrungen gemäfs taxierte ich, dafs dies bei 0.8 bis 1 Volt noch der Fall sein würde und ich begnüge mich vorläufig damit zu zeigen, dafs dies in der That eintrifft.

Der Versuch konnte jedoch aus verschiedenen Gründen nicht in dem V-Röhrchen vorgenommen werden, vielmehr mufste ich hierzu einen Apparat anwenden, bei welchem von vornherein einerseits für bessere Abführung des Chlors gesorgt war, und der andererseits für bessere Ausnutzung der Strommenge Sorge trug, bei dem mit anderen Worten der tote Widerstand der Kohlenelektroden nach Möglichkeit vermieden ist.

Es wurde folgender Apparat verwendet: Ein Röhrchen von der Form eines Probiercylinders aus schwer schmelzbarem Glase war in eine Klammer schief eingespannt, so dafs der Winkel, den es mit der Horizontalebene bildete, etwa 45—50° betrug. Das zugeschmolzene Ende des Röhrchens ist dem Tische zugewandt. In das offene (obere) Ende des Röhrchens wird lose ein Kork eingepafst, in den eine seitliche Rille eingeschnitten ist, so dafs ein gasdichter Verschlufs des Röhrchens nicht eintritt. Der Kork hat vier Bohrungen, die ein Quadrat bilden. Durch diese Bohrungen ragen vier dünne Kohlenstifte bis nahe an den Boden des Röhrchens in dieses hinein.

Es werden nun diese Stifte mit dem Korke in das Ende des Röhrchens so eingedreht, dafs je zwei und zwei derselben eine Horizontalebene bilden, wie dies der Querschnitt (Fig. 3) erläutert.

Die beiden oberen Kohlenstifte sind parallel geschaltet, ebenso die beiden unteren. Die oberen bilden die Anode, die unteren die Kathode.

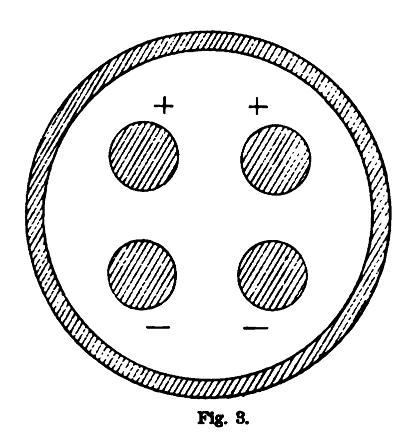


Fig. 3.

Diese Anordnung ermöglicht folgendes:

1. Die Kohlenstäbe wirken nicht blofs an ihrem unteren Ende als Elektrode, wie dies bei dem V-Röhrchen der Fall ist, sondern ihrer ganzen in das Bad eintauchenden Länge nach.

2. Das Chlor entwickelt sich an den beiden oberen Stäben; es steigt vermöge seines geringen spez. Gewichts sofort in die Höhe, gelangt an die Wand des Glases und steigt hier in der Wölbung desselben, weil das Glas schief liegt, in einem Bläschenstrome an die Oberfläche des Elektrolyten.

3. Das Zink entwickelt sich an den beiden unteren Stäbchen. Vermöge seines spez. Gewichts fällt es in Tröpfchen von denselben ab, gelangt an die untere Wölbung des Glases und fällt an diesem, weil es schief liegt, in Form von kleinen herabrollenden Kügelchen in den Sumpf des Apparates.

Durch diese Anordnung ist eine möglichst vollkommene Trennung des Chlors vom Zink erreicht.

Es handelte sich nun zunächst darum, zu bestimmen, mit welcher Badspannung der kleine, ganz ausgezeichnet funktionierende Apparat arbeite. Zu diesem Zwecke wurde in ihm Chlorzink eingeschmolzen, entwässert und hierauf metallisches Zink zugegeben, das geschmolzen, den Sumpf erfüllte. Es wurde hierauf die Elektrolyse eingeleitet. Nachdem die elektrolytische Entwässerung vorbei war und die Elektrolyse sich in vollem Gang befand, wobei der Apparat in voran beschriebener Weise funktionierte, wurden in der Weise Messungen der elektromotorischen Gegenkraft vorgenommen, dafs die Elektroden in den geschmolzenen Zinkregulus eingetaucht wurden.

Die Messungen ergaben:

A_E	Ω_B	V
1.25	0.5	0.63
1.38	0.6	0.73
1.38	0.7	0.97
1.38	0.7	0.97
1.52	0.7	1.06
1.52	0.65	0.99
1.54	0.75	1.16
1.56	0.65	1.01
	Mittel:	0.94 Volt.

Der vorliegende Apparat funktioniert somit mit 0.94 Volts und war zu dem Ausbringungsversuch geeignet. Dieser wurde in der Art ausgeführt, dafs abermals in dem Apparate Chlorzink eingeschmolzen wurde (ohne Zugabe von Zink) und die Elektrolyse unter ganz denselben Bedingungen wie bei dem so eben beschriebenen Versuche ausgeführt wurde. Sowohl die Elektroden ragten genau so weit in das Bad ein wie bisher, als auch die Bedingungen der Stromquelle, wie diejenigen der Stromleitung (eingeschaltete Widerstände etc.) waren dieselben. Es wurde nun zeitweilig während dieser Ausbringungsversuche die Stromstärke am Ampèremeter abgelesen und die Zeit notiert. Aus diesen Daten berechnet sich mit Hinzuziehung des elektrolytischen Äquivalentes von Zink die ausgebrachte Menge. Nach Beendigung des Versuches wurden die Elektroden entfernt, das Röhrchen erkalten gelassen und zerschlagen. Der gewonnene Zinkregulus wurde gewaschen, getrocknet und dann gewogen.

Ein in solcher Weise unternommener Versuch ergab:

Die Elektrolyse ging während der Dauer von		
Minuten	Ampère	Ampèreminuten
20	1.36	27.20
15	1.47	22.05
7	1.39	9.73
8	1.72	13.76
23	1.75	40.25
17	1.54	26.18
5	1.56	78.00
19	1.59	30.21
11	1.56	17.16
15	1.52	22.80
15	1.58	23.70
45	1.45	65.25
20	1.40	28.00
20	1.58	31.60
		Summe: 435.89

Der erhaltene Regulus wog 9 g. 435.89 Ampèreminuten entsprechen theoretisch einer Abscheidung von 8.86 g Zink.

Es findet eine genügende vorläufige Übereinstimmung zwischen Theorie und Praxis statt. Und es ist hiernach erwiesen, daſs eine Badspannung von 0.9 Volt genügt, um Zink nach dieser Methode auszubringen.

Durch die vorliegenden Versuche scheinen mir die Grundbedingungen für die Ausarbeitung eines gemeinschaftlichen elektrolytischen Blei- und Zinkgewinnungsverfahren gegeben zu sein.

Nach der wissenschaftlichen Seite hin möchte ich dieselben als ein Vorstudium für die Feststellung der Gesetze der Elektrolyse geschmolzener Salzgemische betrachten, über welche ich weiter arbeite.

Beschreibung des Verfahrens.

Nachdem ich gezeigt habe, welche Bedingungen eingehalten werden müssen, um geschmolzenes Chlorzink so zu elektrolysieren, daſs an der Kathode geschmolzenes Zink ausgebracht wird, und nachdem ich ferner gezeigt habe, daſs Mischungen der geschmolzenen Chloride von Blei, Zink, Silber u. s. w. in der Weise elektrolytisch behandelt werden können, daſs die Metalle eines nach dem anderen daraus fraktioniert und in geschmolzenem Zustande ausgebracht werden können, erübrigt es noch das Verfahren, nach welchem auf solche Weise Blei und Zink aus gemischten Erzen gewonnen werden kann, in aller Kürze[1] zu skizzieren.

Der Grundgedanke des Verfahrens ist, geröstete Zink und Blei haltige Erze durch Auslaugen in Chloridgemische überzuführen, das Chloridgemisch einzuschmelzen und in geschmolzenem Zustande zu elektrolysieren, so daſs Silber, Blei, Zink u. s. w. der Reihe nach an der Kathode in geschmolzenem Zustande (Silber als Legierung) fraktioniert abgestochen werden, während gleichzeitig an der Anode Chlor entweicht. In einer Abhandlung[2] „Über die Umwandlung

---

[1] Eine ausführliche technische Beschreibung gehört nicht in den Rahmen der Zeitschrift für anorganische Chemie.

[2] *Diese Zeitschr.* **10**, 74.

von Chlor in Salzsäure“ habe ich gezeigt, wie es leicht gelingt, das Chlor in Salzsäure zu regenerieren. Man leitet das anodische Chlor einfach mit Wasserdampf über glühende Kokes, wobei es nach der Gleichung $Cl_2 + H_2O + C = 2HCl + CO$ quantitativ in Salzsäure umgewandelt wird. Bei diesem neuen elektrometallurgischen Prozesse vollführt also die Salzsäure einen Kreislauf, der Prozefs wird hierdurch unabhängig von diesem Körper.

Die Darstellung der Chloride hängt von der Natur des angewendeten Rohmaterials ab.

Sind die Erze im wesentlichen Zinkerze, enthalten sie also neben Zink nur wenig Blei, sowie eventuell geringe Mengen von Silber, Kadmium und dergl., so werden sie nach dem Rösten direkt mit Salzsäure von mittlerer Konzentration ausgelaugt. Die Laugen enthalten dann im wesentlichen Chlorzink, sowie in geringerer Menge Chlorblei, Chlorsilber, Chlorkadmium u. s. w. neben etwa vorhandenem Chlorcalcium und Chlormagnesium. Hat man Salzsäure im Überschufs benutzt, so enthält die Lauge naturgemäfs noch Eisen- und Aluminiumchlorid. Da diese letzteren den Gang der Elektrolyse störend beeinflussen, so werden sie durch Zusatz von Röstgut oder Zinkabbränden niedergeschlagen. Die so gereinigten Laugen werden nach dem Klären abgedampft und der Rückstand geschmolzen.

Sind die Erze hingegen wesentlich Bleierze (reine oder zinkhaltige Bleierze), enthalten sie also so viel Blei, dafs bei der Auslaugung durch Salzsäure Chlorblei unlöslich ausfallen würde, so wird das Röstgut mit verdünnter Essigsäure ausgelaugt und in die essigsaure Lösung so lange Salzsäuregas hindurchgeleitet bezw. konz. Salzsäure so lange hinzugesetzt, bis sämtliches Blei und Silber als Chloride gefällt sind. Die geklärten Laugen werden alsdann abgelassen, zur Abscheidung von Eisen und Thonerde erhitzt, nochmals geklärt und alsdann abgezogen. Die abgezogenen Laugen, welche wieder freie Essigsäure neben Zinkacetat enthalten, werden zur Auslaugung neuer Mengen von Röstgut benutzt und dieser Prozefs so lange wiederholt, bis sämtliche Essigsäure durch Zink gesättigt ist. Zur Regenerierung der Essigsäure wird nunmehr das Zink durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas an dieses gebunden und die Lauge zur Trockne destilliert. Das in üblicher Weise kondensierte Destillat enthält dann sämtliche Essigsäure, welche von neuem zur Auslaugung von Röstgut verwendet werden kann.

Es ist selbstverständlich, dafs man durch passende Vermischung

der Erze schon vor der Röstung oder durch Vermischung gerösteter Erze die Anwendung des einen oder des anderen Verfahrens der Auslaugung erzielen kann, je nach den besonderen Umständen.

Bei Verwendung von zink- und bleihaltigen Legierungen oder Abfällen (Zinkstaub, Zinkabbränden, Muffelrückständen, Glätte u. s. w.) wird das Rohmaterial je nach seiner Zusammensetzung nach dem einen oder dem anderen der oben beschriebenen Auslaugeverfahren behandelt.

Wird als Rohmaterial Chlorzink benutzt, wie solches vielfach als Nebenprodukt bei technischen Prozessen, beispielsweise in den Farbenfabriken erhalten wird, so kann dasselbe ohne weiteres geschmolzen und der Elektrolyse unterworfen werden.

Zur Ausführung der Elektrolyse bedient man sich eines Ofens, welcher in seinen wesentlichen Teilen dem oben angegebenen Versuchsapparate nachgebildet ist.

In einem schiefliegenden, gemauerten Feuerraum befindet sich das zur Aufnahme des geschmolzenen Elektrolyten dienende Gefäfs. Dasselbe ist bei Ausführung des Ofens in kleineren Dimensionen aus Porzellan oder aus feuerfestem, stark kaolinhaltigem, möglichst eisenfreiem Thon hergestellt. Bei Ausführung in gröfseren Dimensionen wird es aus emaillierten Ziegeln aufgemauert, die durch ein geeignetes Bindemittel (wesentlich aus Kaolin bestehend) zusammengehalten werden.

Der Querschnitt dieses Gefäfses kann beliebig gewählt werden, ist jedoch zweckmäfsig rund oder elliptisch.

Das Gefäfs ist oben durch einen aus Thon hergestellten Deckel verschlossen. Zur Abführung der infolge der Elektrolyse sich bildenden Gase dient ein seitlicher rohrförmiger Ansatz, mittels dessen die Gase in ein Thonrohr und von diesem in beliebiger Weise weiter geleitet werden.

An seinem unteren Ende ist das Gefäfs verjüngt und bildet einen Sumpf, welch letzterer in ein Rohr ausläuft, an dessen Ende eine geeignete Abstichvorrichtung angebracht wird.

Die Elektroden sind in den Deckel des Gefäfses luftdicht eingepafst und zwar in der Weise, dafs vier Elektroden symmetrisch in dem Deckel verteilt sind (vergl. Fig. 3). Die beiden oberen Elektroden bilden die Anode, die unteren die Kathode.

Die schräge Lage der Retorte bedingt zunächst, dafs die Anoden oberhalb der Mittellinie der Retorte, die Kathoden unterhalb derselben angeordnet werden.

Die an der Anode sich entwickelnden Gase (Chlor) steigen infolge der schiefen Lage der Anode an dieser empor in den von der Ofenwand und den Anoden eingeschlossenen Raum und gelangen alsdann in das Ansatzrohr, von wo sie in beliebiger Weise weiter geleitet werden. An den Kathoden scheidet sich das Metall in geschmolzenem Zustande ab, tropft in geschmolzenen Kugeln in den Sumpf, wo es sich ansammelt und von Zeit zu Zeit abgestochen wird.

Die zur Elektrolyse kommende geschmolzene Masse besteht stets aus einem Gemenge von Chlorblei und Chlorzink unter eventueller Beimischung von anderen bereits erwähnten Chloriden, von denen besonders das Chlorsilber wesentlich ist. Je nach ihrer Herkunft kann in der Masse von vornherein das Zink oder Blei überwiegen.

Die Metalle Silber, Blei, Zink werden nun fraktionsweise abgestochen, das Chlor wird zu Salzsäure regeneriert, diese dient dazu neue Portionen gerösteter Erze in Chloride zu verwandeln.

Göttingen, Chemisches Universitätslaboratorium, August 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. August 1895.

Zur Kenntnis der Verbindungen des Selens mit dem Arsen.

Von

A. Clever und W. Muthmann.

Einleitung.

Im Jahre 1858 hat Hofacker[1] auf Wöhler's Veranlassung das Verhalten des Selens gegen Antimon studiert und ein Salz dargestellt, welches dem Schlippe'schen Salze völlig entspricht, nämlich das Natriumselenoantimoniat $Na_3SbSe_4 + 9H_2O$. Diese Verbindung krystallisiert in orangegelben Tetraëdern und ist dem Schlippe'schen Salze ($Na_3SbS_4 + 9H_2O$) somit isomorph. Er hat ferner ein Salz dargestellt, welches Selen und Schwefel enthält, um für die Isomorphie dieser beiden Elemente einen neuen Beweis zu erbringen. Hofacker gelangte durch Zersetzung der beiden angegebenen Salze mit Säuren zu einer dem Goldschwefel analogen Verbindung Sb_2Se_5, wie zu einer Verbindung, welche Selen neben Schwefel enthält, nämlich $Sb_2Se_2S_3$.

Mit der Untersuchung der Selenmetalle haben sich weiterhin Ülsmann,[2] Little[3] und v. Gerichten[4] befaſst. Letzterer erhielt Arsenselenverbindungen und zwar durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente im Verhältnis der Atomgewichte. Auf Hilger's Veranlassung stellte er die dem Realgar und dem Auripigment entsprechenden Selenverbindungen dar, also As_2Se_2 und As_2Se_3; dann erhielt er noch zwei Körper, in denen neben Arsen Schwefel und Selen enthalten war, nämlich As_2SeS_2 und As_2Se_2S, ebenfalls durch Zusammenschmelzen im gegebenen Verhältnis. Diese Verbindungen lassen sich nach seinen Angaben ohne Zersetzung destillieren. Ein Körper aus Arsen und Selen, welcher dem Goldschwefel oder dem Arsenpentasulfid entspräche, fehlt in der Litteratur, ebenso findet man dort keine Angaben, daſs Selenarsenverbindungen (ausgenommen As_2Se_3) auf nassem Wege erhalten worden seien.

---

[1] Dissertation (Göttingen); *Lieb. Ann.* (1858) **107**, 6.

[2] *Lieb. Ann.* **116**, 122.

[3] *Lieb. Ann.* **112**, 211.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **7**, 26.

Eine ausgedehnte Untersuchung des Verhaltens von Arsentrisulfid und Arsenpentasulfid gegen kohlensaure Alkalien verdanken wir Nilson,[1] welcher Sulfarsenite, Sulfarseniate und eine ganze Reihe von Oxysulfarseniaten erhielt. Ferner war Preis[2] auf diesem Gebiete thätig; auch er erhielt vorzugsweise Oxysulfarseniate und Salze recht kompliziert zusammengesetzter Säuren.

Dann ist noch Geuther[3] zu erwähnen, welcher ebenfalls Oxysulfarseniate dargestellt hat.

Vereinzelte Angaben über das Verhalten von Arsentrisulfid und Arsenpentasulfid gegen Alkalien und Alkalikarbonate finden sich noch bei Fresenius[4] und Rammelsberg.[5]

Endlich bleiben noch anzuführen Pean de St. Gilles[6] und Fehling,[7] von denen letzterer in seinem Handwörterbuche der Chemie eine Zusammenstellung der untersuchten Verbindungen giebt. Die Methoden, welcher sich die angeführten Forscher bedient haben, um zu ihren Verbindungen zu gelangen, sind sehr verschieden und manchmal kompliziert.

Wenn man die Litteratur über Arsenselenverbindungen durchsieht, begegnet man einer sehr grofsen Lücke. In den Handbüchern findet man, dafs Arsentriselenid eine durch Schmelzen erhaltene, spiegelglänzende, grauschwarze Masse sei, welche strahlig krystallinisch erstarre, ähnlich dem Antimontrisulfid. Beim Behandeln mit Alkalien soll dasselbe sich unter Zersetzung lösen, wie aber diese selbst verläuft, darüber fehlen nähere Angaben. Little[8] hebt hervor, dafs aus einer Lösung von Arsentriselenid in Kalilauge wegen der sehr grofsen Zersetzlichkeit keine Salze erhalten werden konnten.

Andererseits sind von Arsen keine Verbindungen mit Selen bekannt, welche dem Schlippe'schen Salze oder den oben angeführten Oxysulfarseniaten entsprechen, obwohl die grofse Analogie des Selens mit dem Schwefel dergleichen Verbindungen voraussehen und erwarten läfst.

Wir haben deshalb eine Verbindung, welche dem Arsenpenta-

---

[1] *Journ. pr. Chem.* [2] **12**, 21; [2] **14**, 2.
[2] *Lieb. Ann.* **257**, 178.
[3] *Lieb. Ann.* **240**, 221.
[4] *Zeitschr. anal. Chem.* **1**, 192.
[5] *Pogg. Ann.* **52**, 249; **90**, 40.
[6] *Ann. Chim. Phys.* [3] **57**, 224.
[7] *Handwörterbuch* (I. Bd.) S. 760.
[8] l. c.

sulfid entspricht, durch Zusammenschmelzen aus Selen und Arsen dargestellt, um deren Verhalten gegen Alkalien und Karbonate zu studieren. Unsere Versuche haben wir in etwas anderer Weise zur Ausführung gebracht, als es bis jetzt geschehen ist. So ist Hofacker[1] in der Weise verfahren, daſs er nach der alten Methode, welche zur Darstellung des Schlippe'schen Salzes dient, dreifach Selenarsen, Selen und kohlensaures Natrium in einem hessischen Tiegel zusammenschmolz, dann den Inhalt zerkleinerte und mit Selen und Wasser auskochte. Da die Abscheidung eines krystallinischen Körpers aus dieser Lösung wegen der leichten Zersetzlichkeit stets mit Selenabscheidungen verbunden war, so benutzte er zur Isolierung die Unlöslichkeit des zu gewinnenden Salzes in Alkohol. Er erhielt bei Zusatz von Alkohol ein krystallinisches Pulver und gelangte durch Überschichten der Salzlösung mit Alkohol zu gröſseren, wohlausgebildeten Krystallen. Er giebt in seiner Abhandlung ein Bild von den groſsen Schwierigkeiten, welchen er im Laufe seiner Arbeit begegnete und hebt hervor, daſs er nur durch die Anwendung von Alkohol bei seinen Versuchen Resultate erhalten hat.

Die Selenverbindungen, ausgenommen die selenigsauren und selensauren Salze, sind ihrer Mehrzahl nach äuſserst zersetzliche Körper, welche man nur mit groſser Mühe soweit isolieren kann, daſs sie einer erfolgreichen Analyse unterworfen werden können. Dazu kommt noch in den weitaus meisten Fällen die Unmöglichkeit, ein Umkrystallisieren vornehmen zu können. Auch das Arbeiten in einem indifferenten Gase vermochte den eintretenden Zersetzungen nicht erfolgreich Einhalt zu thun. Endlich ist noch einer Schwierigkeit zu gedenken, welche uns häufig bei unseren Versuchen begegnete; die Zersetzlichkeit der zu beschreibenden Salze hängt in hohem Maſse von Druck und Temperatur ab und es bedarf daher oft einer ganzen Reihe von Versuchen, um analysenreine Krystallisationen zu erzielen. So haben wir bei der Darstellung eines Oxyselenoarseniates aus Arsenpentaselenid und Kalilauge unter zehn Versuchen nur zweimal eine Krystallisation erhalten, welche eine Analyse gestattete; obwohl wir später die Versuchsbedingungen mannigfach veränderten, erhielten wir immer zersetzte Lösungen.

Berücksichtigt man diese Schwierigkeiten und nebenbei die groſse Zersetzlichkeit, so wird man sich von den nicht immer ganz

[1] l. c.

korrekt stimmenden Analysenresultaten ein richtiges Bild entwerfen können.

Wir sind nun bei Ausführung unserer Versuche derart verfahren, daſs wir nach und nach das Verhalten des durch Zusammenschmelzen erhaltenen und feingepulverten Arsenpentaselenides gegen Alkalien, dann gegen Alkalisulfide und endlich gegen Alkaliselenide studierten. Bei dieser Arbeit haben wir eine Reihe interessanter Verbindungen erhalten, zu denen zum Teil Analoga bei den Schwefelverbindungen bekannt sind, welche man in der angegebenen Litteratur beschrieben findet. Bevor wir zur Darstellung des Arsenpentaselenides schritten, haben wir zunächst versucht, aus Selenkalium und arseniger, bezw. Arsensäure, Selenoarseniate und Oxysulfarseniate darzustellen, doch führten diese Arbeiten nicht zu dem gewünschten Resultate; es wurde bisher nur ein unbekanntes Kaliumpolyselenid gefunden, welches am Schlusse der vorliegenden Abhandlung besprochen werden soll gleichzeitig mit einem neuen Hydrate des Natriumselenids. Wir lassen nun die Resultate unserer Untersuchung folgen.

Experimentelles.

Unsere ersten Versuche, welche wir in der Absicht anstellten, zu einer Arsensäure zu gelangen, in welcher die Sauerstoffatome teilweise oder ganz durch Selen ersetzt sind, brachten wir so zur Ausführung, daſs wir Selenkalium auf arsenige und Arsensäure einwirken lieſsen. Wir haben bei unseren Lösungen stets die gröſstmöglichste Konzentration eingehalten, dies gilt für alle folgenden Versuche.

Wir lösten 8.0 g arsenige Säure und 15.0 g Kaliumhydroxyd in wenig Wasser, andererseits 16.0 g Selen unter Erhitzen in 20.0 g Kaliumhydroxyd und Wasser. Letztere Lösung färbte sich tief dunkelbraun. Nach dem Erkalten wurden beide Lösungen zusammengegossen, innig gemischt und über Schwefelsäure im Keller zur Krystallisation hingestellt.

Ferner lösten wir in konzentrierter Kalilauge (aus 18. 0 g KOH) 10.0 g Arsensäure, desgleichen 16.0 g Selen in 22.0 g Kaliumhydroxyd und Wasser. Beide Lösungen wurden nach dem Erkalten innig gemischt und gleich der ersteren behandelt.

Nach Verlauf von 24 Stunden zeigten beide Lösungen an ihrer Oberfläche eine Abscheidung von metallischem, grauem Selen; diejenige Flüssigkeit, welche Arsensäure enthielt, war unter dieser Selenschicht fast vollständig zu kleinen Nädelchen erstarrt, welche ein braunes Aussehen hatten, während die die arsenige Säure enthaltende

Lösung unter der Selenabscheidung kaum Spuren einer Kystallisation zeigte. Die Nadeln zeigten unter dem Polarisationsmikroskope einen durchaus einheitlichen Anblick, nur waren winzige Selenabscheidungen zu bemerken. Im reflektierten Licht waren sie dunkelbraun, fast metallisch glänzend, an den dünneren Enden mit roter Farbe durchscheinend, etwa wie frisch gefälltes Selen. Deutliche Krystallform liefsen die Nadeln nicht erkennen, sondern nur charakteristische Längsstreifen auf den Prismenflächen. Sie hielten sich nicht lange an der Luft, sondern zerflossen bald zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, die sich allmählich unter vollkommener Zersetzung mit grauem Selen bedeckte. Auch gegen viel Wasser sind diese Nadeln sehr empfindlich, man erhält zwar zunächst eine klare, braune Lösung, welche sich sehr bald unter schwacher Entwickelung von Selenwasserstoff und unter Abscheidung von Selen zersetzt. Dieses leichten Zerfalls wegen waren die Krystalle schwer zu isolieren und verfuhren wir nach verschiedenen Vorversuchen so, dafs wir dieselben in einem GOOCH'schen Tiegel an der Pumpe absaugten, nach Möglichkeit durch Pressen von der Mutterlauge befreiten und dann auf einem Thonteller lufttrocken machten. Dergestalt wurden sie einer Analyse unterworfen. Sie enthielten nur Kalium, Selen und Wasser, kein Arsen, und wurden durch die Analyse als ein Kaliumpolyselenid identifiziert. Wir werden daher am Ende der vorliegenden Arbeit noch auf dasselbe zurückkommen. Die von den Krystallen abfiltrierte Mutterlauge wurde mit der ersten Lösung nochmals der Krystallisation überlassen. Während die Flüssigkeit mit arseniger Säure keinen Körper krystallinisch abschied, erhielten wir aus der zweiten Lösung nochmals eine reichliche Abscheidung von Nadeln, welche mit den zuerst erhaltenen identisch waren. Sie wurden in gleicher Weise gesammelt; aus der Mutterlauge konnten indes keine weiteren Krystalle erhalten werden. Sie fiel samt der arsenige Säure enthaltenden Lösung bald der Zersetzung anheim, so dafs an eine weitere Gewinnung von Substanzen aus diesen Lösungen nicht zu denken war.

Nachdem diese Versuche nicht zu dem gewünschten Resultate geführt hatten, gingen wir dazu über, das Verhalten des Arsenpentasulfides bei unseren Reaktionen zu verwerten. Wenn die Zersetzung des Arsenpentaselenides mit Alkalien in gleicher Weise verlief, so war immerhin Aussicht auf Gewinnung der fraglichen Substanzen vorhanden. Wir schmolzen deshalb Arsen (15.0 g) und Selen (39.5 g) in einem Porzellantiegel zusammen, nachdem beide

vorher sehr fein gepulvert worden waren. Es ist dies zur Vermeidung von Verlusten notwendig. Dann geht die Vereinigung schnell von statten, die Masse bläht sich auf und bildet dann eine vollkommen homogene grauglänzende Flüssigkeit. Verluste sind sehr gering und nicht ganz zu vermeiden. Am Deckel des Tiegels fanden sich kleine Arsenkrystalle, während etwas Selen sich mit rotbraunem Dampfe verflüchtigte. Das Schmelzprodukt ist spiegelglänzend und sehr spröde. Es löste sich leicht vom Tiegel ab, wurde dann sehr fein gepulvert und in diesem Zustande bei allen folgenden Versuchen zur Anwendung gebracht. Die Eigenschaften dieser Verbindung werden wir im Laufe dieser Arbeit beschreiben, da wir den Körper auch auf nassem Wege gewonnen haben.

Analytische Methoden.

Ehe wir nun auf die Beschreibung der einzelnen Reaktionen und Verbindungen eingehen, möchten wir die Methode etwas ausführlicher darlegen, nach der wir die Verbindungen analysiert haben. Die meisten enthielten Selen, Arsen und Alkali, neben Wasser, einige auch Schwefel und Sauerstoff; die ersten drei Elemente wurden stets in einer Portion bestimmt und zwar wurde wie folgt verfahreu: Die abgewogene Substanz wurde in einem grofsen Porzellantiegel mit rauchender Salpetersäure vorsichtig oxydiert. Die Einwirkung ist sehr heftig. Die Zugabe der Salpetersäure erfolgte tropfenweise und sehr allmählich. Nachdem sich keine weitere Einwirkung mehr zeigte, wurde der Tiegel auf einem Wasserbade erwärmt, bis die Oxydation vollendet war und zur Trockne eingedampft. Die Verbindungen, welche Schwefel enthielten, mufsten meist mehrere Male mit rauchender Salpetersäure abgedampft werden, ehe vollständige Oxydation eingetreten war. Die Anwendung verdünnter Salpetersäure als Oxydationsmittel ist ausgeschlossen, da in den meisten Fällen mit verdünnten Säuren aus den fraglichen Körpern Selen- oder Schwefelwasserstoff entbunden wird. Wir haben indes auch andere Oxydationsmittel anzuwenden versucht, so eine Schmelze von kohlensaurem mit chlorsaurem oder salpetersaurem Alkali. Allein hier war die Einwirkung beim Erhitzen noch viel heftiger und Verluste viel eher zu befürchten. Endlich haben wir uns noch einer Lösung von Brom in Salzsäure bedient, allein bei Anwendung dieses Oxydationsmittels fällt das Selen mit schwefliger Säure sehr langsam aus, und da bei zu langem Erwärmen die Gefahr eines Verlustes

an Arsen vorliegt, zogen wir im allgemeinen die rauchende Salpetersäure vor.

Die auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampfte Salzmasse wurde mit Wasser in ein Becherglas gespült, einige Kubikzentimeter konz. Salzsäure zugegeben und auf dem Wasserbade erwärmt; nachdem das stets bedeckte Becherglas mit seinem Inhalte ungefähr die Temperatur des Wasserbades angenommen hatte, wurde ein geringer Überschufs an wässeriger schwefliger Säure zugegeben und noch so lange erwärmt, bis das Selen sich vollkommen schwarzgrau gefärbt hatte und die Flüssigkeit ein klares Aussehen bekam. Das abfiltrierte Selen wurde auf einem bei 105° C. getrockneten Filterchen gewogen. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sämtliche schweflige Säure entfernt war, dann abkühlen gelassen und das Arsen als Trisulfid ausgefällt und als solches gewogen. Die Fällung erfolgte indes nicht immer gleichmäfsig schnell, und bedurften namentlich die letzten Anteile des Arsens einer lange andauernden Behandlung mit Schwefelwasserstoff, um vollständig auszufallen. Dies rührte wohl davon her, dafs die Arsensäure nicht vollkommen reduziert war, obwohl die schweflige Säure längere Zeit eingewirkt hatte. Daher mögen denn auch die stellenweise etwas zu hohen Arsenresultate ihre Erklärung finden. Wir haben später deshalb die Methode der Fällung von Brauner vorgezogen und dieselbe namentlich bei Analyse der Natriumverbindungen angewendet.

Das Filtrat von Schwefelarsen wurde eingedampft, in eine Platinschale gegeben und darin das Alkali als Sulfat bestimmt. Die schwefelhaltigen Substanzen wurden ebenfalls mit rauchender Salpetersäure event. mehrmals oxydiert, dann zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und konz. Salzsäure versetzt. Die Schwefelsäure wurde als Baryumsulfat gewogen. Bei diesen Schwefelbestimmungen haben wir häufig die Beobachtung gemacht, dafs das Baryumsulfat erst nach längerer Zeit ausfiel, und dafs die Flüssigkeit oft 5—10 Minuten vollkommen klar blieb, ehe sich die geringste Abscheidung zeigte.

Die Wasserbestimmungen waren nicht so einfach auszuführen, da eine Verlustbestimmung nicht zum Ziele führte, wie vergleichende Resultate zeigten.

Es ist dies leicht erklärlich, da die meisten Verbindungen schon bei gelindem Erwärmen Selen- oder Schwefelwasserstoff abgeben. Wir mufsten deshalb zu einer direkten Wasserbestimmung schreiten,

welche wir in einem ca. 1 m langen Verbrennungsrohre ausführten. Letzteres war mit mehreren Kupferspiralen beschickt, um etwa gebildeten Schwefel- resp. Selenwasserstoff zurückzuhalten, aufserdem enthielt es Gemische von Bleichromat mit Kupferoxyd. Die Substanz wurde in Schiffchen eingeführt und die Bestimmung in einem Luftstrome zu Ende geführt. In der vorliegenden Arbeit sind alle Wasserbestimmungen in dieser Weise ausgeführt worden. Auf weitere Einzelheiten, welche sich bei einigen Bestimmungen als notwendig ergaben, wird bei den betreffenden Verbindungen eingegangen werden.

Zu bemerken wäre noch, dafs bei den zu beschreibenden Versuchen Selenwasserstoffentwickelung sich nie ganz vermeiden läfst. Man konnte sich kaum vor diesem, die unangenehmsten katarrhalischen Erkrankungen verursachenden Gase genügend schützen, da selbst die minimalsten Quantitäten die von Berzelius ja schon eingehend geschilderten Vergiftungserscheinungen hervorrufen.

Kaliumoxylselenoarseniat, $K_6As_2Se_5O_3 + 10H_2O$.

In den Handbüchern der Chemie findet man die Angabe, dafs sich Arsentriselenid beim Eintragen in Alkalilaugen zersetze. Die Analogie des Schwefels mit dem Selen liefs erwarten, dafs auch die eintretende Zersetzung eine ähnliche sei. Unsere Versuche lehrten uns folgendes: Wenn man geschmolzenes und feingepulvertes Arsenpentaselenid in konz. Kalilauge einträgt, so tritt unter starker Wärmeentwickelung eine Zersetzung ein; es scheidet sich Selen ab, dabei färbt sich die Masse tief dunkelbraun. Auch bei schnellem Eintragen des Arsenpentaselenids in Kalilauge bei Zimmertemperatur läfst sich die Zersetzung nicht vermeiden; die Reaktion verläuft aber ganz anders, wenn man unter Eiskühlung operiert. Die ersten Anteile lösen sich mit grüngelber Farbe, welche bei weiterem Zusatze immer dunkler wird und am Ende einen grünbraunen Ton annimmt. Diese Lösungen wurden vom ungelösten Rückstande, der aus Arsen und unzersetztem Pentaselenid bestand, abfiltriert und zur Krystallisation gebracht. Wie bereits in der Einleitung bemerkt, erhielten wir bei 10 Versuchen nur zweimal eine Krystallisation desselben Körpers, der indes immer noch mit Selen verunreinigt war.

Als wir einmal relativ wenig Pantaselenid zu unserem Versuche nahmen, erhielten wir schöne zentimeterlange, weifse Krystalle,

welche indes kein Arsen enthielten und wohl nur ein Kaliumselenid vorstellten. Sobald man sie aus der Lösung herausnahm, überzogen sie sich mit einer braunen Selenschicht und gaben Selenwasserstoff ab. Mit Wasser gaben sie eine klare, sich bald zersetzende Lösung, während mit Säuren unter Selenwasserstoffentwickelung amorphes rotes Selen ausfiel. In der Hitze zersetzten sie sich unter Abscheidung von Selen. Als wir am anderen Tage die Krystalle einer quantitativen Analyse unterwerfen wollten, fanden wir sie vollständig zersetzt und statt der hellen Flüssigkeit eine tiefdunkelbraune Lösung, in welcher viel Selen abgeschieden war. In den meisten Fällen trat nach einem Tage schon in der Lösung eine Zersetzung, gleich der beschriebenen ein. An der Oberfläche bildete sich eine Haut von Selen, während die Lösung allmählich wasserhell wurde. Wir trennten nunmehr das Selen von der Lösung, um zu untersuchen, was diese enthielt. Das Arsen war natürlich noch vorhanden und zwar als Arsensäure. Dann gab die helle Flüssigkeit mit Säuren einen roten Niederschlag von Selen; Selenwasserstoff wurde nicht entwickelt. Nach siebenwöchentlichem Stehen zeigten sich am Boden wasserhelle Kryställchen, welche äufserst hygroskopisch waren. Zu einer vollständigen Analyse reichten sie leider nicht aus und konnten wir sie in absichtlich dazu zersetzten Lösungen später nicht wiedergewinnen. Auf Thon liefsen sie sich schwer von der anhaftenden Mutterlauge befreien, wir brachten dieselben in absoluten Alkohol und trockneten im Exsiccator. Im Reagenzrohre an freier Luft erhitzt lieferten diese Krystalle viel Wasser, dann wurden sie dunkler und zersetzten sich unter Selenabscheidung. Mit Silber- und Bleisalzen erhielten wir schwarze Niederschläge, vermutlich die Selenmetalle. Überhaupt verhielt sich dieser Körper in seinen Reaktionen vollständig analog dem später zu beschreibenden komplizierten weifsen Natriumsalze, und glauben wir in dem ersteren Salze ein Analogon zu jenem annehmen zu dürfen.

Nachdem auf dem Wege der Krystallisation keine auch nur annähernd reine Verbindungen zu erhalten waren, fanden wir im Alkohol ein Mittel, unsere Salze in genügender Reinheit abzuscheiden. Wir haben denselben fast bei allen folgenden Versuchen in Anwendung bringen können umsomehr, als die Alkalien, Alkalisulfide und -selenide in demselben löslich sind und durch mehrmaliges Auswaschen zu entfernen waren. Im Alkohol hatten wir einerseits ein wasserentziehendes Mittel und konnten andererseits die Krystalli-

sation unter Lichtabschlufs vor sich gehen lassen. Wir verfuhren nunmehr so:

In 10.0 g möglichst konz. Kalilauge trugen wir unter Kühlung allmählich 5.0 g Pentaselenid ein, und filtrierten durch angefeuchtete Watte in ca. 300 ccm absoluten Alkohol, der sich immer gelbrot bis dunkelbraun färbte. Nach gehörigem Umschwenken wurde die Masse im Keller zum Krystallisieren hingestellt. Auch hier sind Selenabscheidungen nicht ganz zu vermeiden, doch sind sie nur gering und von unwesentlichem Einflufs auf die Resultate der Analyse. Nur ein einziges Natriumsalz haben wir vollkommen selenfrei erhalten. Am besten verfährt man auch hier so, dafs, wenn nach einigen Stunden keine Krystallisation eingetreten ist, man den Alkohol abgiefst und erneuert, um so eine schnelle Abscheidung herbeizuführen. Wir haben mehrmals versucht, gröfsere Krystalle zu erhalten, was auch gelang, aber zu einer Analyse waren sie der Selenabscheidung wegen nicht zu verwenden.

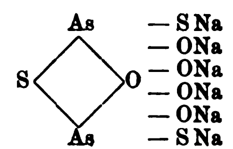
Wenn wir wie angegeben verfuhren, erhielten wir eine schön orangerot gefärbte Krystallmasse, die aus zahllosen feinen verfitzten Nädelchen bestand. Dieselben wurden auf einem Thonteller möglichst getrocknet und nach kurzem Verweilen im Exsiccator sofort der Analyse unterworfen. Auch diese Nadeln sind ungemein empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Unter dem Mikroskop waren sie mit gelber Farbe durchscheinend, doppelbrechend und zeigten gerade Auslöschung. Sie färbten sich bald dunkler, zerflossen und bedeckten sich mit grauem Selen, nach einigen Tagen war alles der Zersetzung anheim gefallen. Um diese empfindlichen Körper für die Analyse aufbewahren zu können, haben wir die Wägeröhrchen stets mit Talg luftdicht verschliefsen müssen, der jedesmal beim Abwägen entfernt wurde, oder dieselben in Glasröhren eingeschmolzen. Wenn sie einen bestimmten Grad der Zersetzung erreicht haben, bleiben sie scheinbar unverändert. Hier folgen die Daten der Analyse:

0.3860 g Substanz ergaben	0.0702 °/₀ Wasser	= 18.18 °/₀	
0.3208 g Substanz ergaben	0.1249 °/₀ Selen	= 38.93 °/₀	
	0.0802 °/₀ As_2S_3	= 15.24 °/₀	As
	0.1715 °/₀ K_2SO_4	= 23.93 °/₀	K

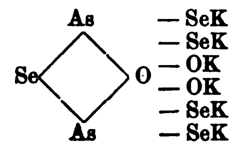
Diese Resultate führen zu der Formel $K_6As_2Se_5O_3 + 10H_2O$ oder $3K_2O.As_2Se_5 + 10H_2O$, denn:

	Gefunden:		Berechnet:
K	23.93 %		23.23 %
Se	38.93 „		39.22 „
As	15.24 „		14.89 „
H_2O	18.18 „		17.88 „
O	3.72 „	(Differenz)	4.78 „
	100.00 %		100.00 %

Ein Analgon für diese Verbindung darf wohl in dem Salz von GEUTHER ($Na_6As_2S_3O_5 + 24H_2O$) angenommen werden. Letzterer erteilt seiner Verbindung folgende Konstitutionsformel:



So liefse sich auch unsere Verbindung durch eine ganz ähnliche Formel interpretieren:



Man hätte sie dann als eine doppelte Pyrosäure aufzufassen, welche zwei Arsenatome einmal durch ein Se- bezw. ein S-Atom, einmal durch ein Sauerstoffatom verkettet enthält.

GEUTHER erhielt seinen Körper aus kohlensaurem Natrium und Arsendisulfid in farblosen Krystallen.

Da die Selenverbindung leider so unbeständig ist, mufsten wir von vornherein von der Bestimmung physikalischer Eigenschaften absehen. Die Nadeln lösen sich leicht in Wasser mit grüngelber Farbe, die Lösung zersetzt sich leicht an der Luft unter Abscheidung von rotem Selen, während arsenige Säure in der Flüssigkeit verbleibt. Mit Schwermetallsalzen entstehen dunkle, amorphe Abscheidungen, welche wohl die Selenmetalle vorstellen. Mit Baryumsalzen entsteht ein rötlichweifser Körper, der sich sehr schnell zersetzt. Interessanter gestaltet sich das Verhalten gegen Säuren, mit denen die Nadeln spontan einen braunen bis braunroten Körper liefern, der ganz anders wie Selen aussieht, und der, wie sich nach einer Analyse zeigte, Arsenpentaselenid war. Eine Gas-

entwickelung findet nicht statt, und ist kein Selenwasserstoffgeruch bemerkbar. Wenn man obige Formel betrachtet, vermag man den Gang dieser Zersetzung leicht einzusehen, und wenn man den Körper als einfache Molekularverbindung ansieht, würde diese durch Säuren wieder gelöst werden. Da überdies, wie eingangs erwähnt, ein Körper von der Zusammensetzung As_2Se_5 in der Litteratur fehlt, so diente uns das Verhalten dieser Verbindung zur Darstellung eines solchen.

Arsenpentaselenid, As_2Se_5.

Viele Selenide der Metalle sind bereits von Berzelius, dem Entdecker des Selens, beschrieben worden; hiernach beschäftigten sich Ülsmann, Little und v. Gerichten mit denselben. Ülsmann stellte ein Arsentriselenid dar, ein Pentaselenid ist von ihm nicht erhalten worden.

Schon als Ausgangsprodukt hatten wir uns durch Zusammenschmelzen einen Körper von obiger Zusammensetzung hergestellt, indem wir beide Elemente im molekularen Verhältnis zusammenbrachten. Er entspricht in seinen äusseren Eigenschaften, welche bereits früher angegeben wurden, vollkommen dem Triselenid Ülsmann's. Von Ansehen ist das gepulverte Pentaselenid etwas heller als bei 100° erhaltenes reduziertes Selen. An der Luft erleidet es beim Erhitzen eine Zersetzung; nachdem es zu einer grauglänzenden Flüssigkeit geschmolzen ist, verflüchtigt sich rotes Selen, unter welchem sich ein grauschwarzes Sublimat bildet.

Zur Darstellung dieses Pentaselenides auf nassem Wege lösten wir eine gröfsere Menge der erhaltenen Krystalle in Wasser, zersetzten mit Säure, wuschen aus und trockneten bei gewöhnlicher Temperatur, später im Exsiccator. Es hält sich an der Luft unverändert. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1469 g Substanz ergaben 0.1052 g Se = 71.61 %
0.1469 g „ „ 0.0680 g As_2S_3 = 28.18 % As

welche auf eine Formel As_2Se_5, stimmen denn:

	Gefunden:	Berechnet:
As	28.18 %	27.52 %
Se	71.61 %	72.48 %
	99.79 %	100.00 %

Der Körper giebt ein zartes Pulver von rotbrauner Farbe und wird beim Reiben in der Reibschale metallisch glänzend; in Alkali-

laugen, auch in Ammoniak löst er sich mit der erwähnten grüngelben Farbe auf und fällt beim Ansäuern unverändert wieder aus, welches Verhalten dem der Sulfide völlig entspricht. In verdünnten Säuren ist er unlöslich, auch in konzentrierter Salzsäure; Salpetersäure, mässig verdünnt, greift ihn in der Wärme, rauchende Salpetersäure schon in der Kälte heftig an, indem er zu Arsensäure und seleniger Säure oxydiert wird. Er ist geruch- und geschmacklos, unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff u. s. f. Sein Verhalten gegen Alkalikarbonate werden wir weiter unten besprechen. Das Verhalten dieses Körpers, seine Löslichkeit in Alkalien und die Eigenschaft, aus diesen Lösungen mit Säuren unverändert wieder auszufallen, spricht dafür, dass die Reaktion eine analoge sei, wie bei den Schwefelverbindungen. Wenn man indes die verschiedenen Produkte etwas näher ins Auge fasst, welche bei den einzelnen Reaktionen gebildet werden, so dürfte doch eine Verschiedenheit im Verlauf derselben zu bemerken sein. Trägt man z. B. Arsenpentasulfid in Alkalien ein, so entsteht Sulfarseniat neben Arseniat; ersteres enthält nur vier Schwefelatome. Und zwar entstehen beide in einem ganz bestimmten Verhältnis nebeneinander; nur dadurch, daſs diese Bedingungen bei dem Ausfällen mit Säure in derselben Weise erfüllt werden, läſst sich eine Arsenpentasulfidabscheidung ohne Schwefelwasserstoffentwickelung denken. Würde man die entstehenden Produkte isolieren, so wären andere Bedingungen gegeben und der Verlauf der Reaktion wäre ein anderer. Denkt man sich nun den Vorgang beim Selen in derselben Weise verlaufend, also Selenoarseniat neben Arseniat entstehend, so könnte beim Versetzen mit Alkohol wohl nicht gut ein einheitlicher Körper ausfallen, wie dies thatsächlich der Fall ist, da das Arseniat mit ausfallen müſste wegen seiner Unlöslichkeit in Alkohol.

Wir wollten nunmehr mit Arsenpentasulfid einen vergleichenden Versuch machen und schmolzen daher diese beiden Elemente in dem durch die Formel As_2S_5 gegebenen Verhältnis zusammen. Wenn man diesen Körper in recht kalt gehaltene Kali- oder Natronlauge einträgt, so zeigt sich ebenfalls eine grünliche Färbung, aber viel matter wie beim Selen. Indessen lieſs sich die gewünschte Reaktion hier nicht verfolgen, denn es trat stets bei den mehrfach variierten Versuchen sehr bald eine graue Miſsfärbung auf, welche auf eine weitergehende Zersetzung hinzuweisen schien. Ammoniak hält etwas länger wie die Alkalilaugen jene Zersetzung hintan.

Eigentümlich ist das Verhalten des Arsenpentaselenides gegen

Alkalikarbonate; die Sulfide geben wie bekannt mit den Karbonaten analoge Reaktionen wie mit Alkalien. Wir bereiteten uns eine möglichst konzentrierte Lösung von kohlensaurem Natrium und trugen Pentaselenid ein; da in der Kälte kaum eine Einwirkung zu bemerken war, wurde einige Zeit bis zum Sieden erhitzt. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, welche vom Ungelösten durch Filtration getrennt wurde. Beim Abkühlen fielen grofse Mengen eines grauschwarzen Pulvers aus, das unter dem Mikroskop weder eine krystallinische Struktur erkennen liefs, noch überhaupt durchsichtig war. Nach dem Auswaschen konnte nur Arsen und Selen darin nachgewiesen werden; beim Erhitzen entstand wieder eine vollkommen klare Lösung und beim Abkühlen eine gleiche Fällung wie vorhin. Das Arsenpentaselenid scheint sich als solches wieder abzuscheiden. Nachdem bei gewöhnlicher Temperatur keine Vermehrung dieser Abscheidung eintrat, wurde filtriert und das Filtrat zum Krystallisieren bei Seite gestellt. Mit Alkohol konnten wir wegen der Unlöslichkeit des Natriumkarbonates hier nicht operieren. Krystalle wurden nicht erhalten, es schieden sich neue Mengen des braunen Körpers ab und schliefslich wurde die Lösung fast wasserhell.

Interessanter gestalteten sich folgende Versuche, welche zu einem Metasalze einer Selenoarsensäure führten, in der sämtliche Sauerstoffatome durch Selen ersetzt sind.

Kaliummetaselenoarseniat, $KAsSe + 2H_2O$.

Auch die zur Herstellung dieser Verbindung ausgeführten Versuche zeigten uns recht deutlich, in welcher Weise geringfügige Änderungen in den Versuchsbedingungen die Resultate zu beeinflussen vermögen. Wir haben mannigfache Versuche anstellen müssen, ehe wir zu einer einigermafsen analysenreinen Verbindung gelangten. Wir beschreiben hier einige der angestellten Versuche.

Beim ersten Versuche lösten wir 6.0 g Kalihydrat in wenig Wasser und kochten mit 5.0 g grauem Selen einige Zeit, alsdann wurden 11.0 g Arsenpentaselenid allmählich zugegeben. Nach weiterem Erhitzen bis zur möglichst vollkommenen Lösung wurde noch heifs in ca. 250 ccm Alkohol filtriert. Nach Ablauf einiger Stunden war alles erstarrt und am Boden des Gefäfses zeigten sich prachtvolle Krystallnadeln, welche von dunkel purpurroter Farbe waren. An eine Isolierung dieses Körpers war leider wegen einer allzugrofsen Selenabscheidung nicht zu denken, obwohl wir auf

verschiedene Weise dies zu erreichen suchten. Es wurde daher das Gemenge in Wasser gelöst, nochmals filtriert und mit Alkohol behandelt. Es erfolgten die gleichen Erscheinungen, wiederum die Selenabscheidung und nach kurzer Zeit zersetzt sich alles.

In einem zweiten Versuche wurde mit denselben Mengenverhältnissen gearbeitet. Als das Arsenpentaselenid eingetragen wurde, erstarrte mit einem Male fast die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der indes mit viel Selen durchsetzt war, und war somit an eine Isolierung nicht zu denken; es wurde nochmals erhitzt, wobei sich alles löste, dann filtrierten wir, erhielten aber beim Abkühlen eine Abscheidung, die auf eine weitgehende Zersetzung schliefsen lassen mufste.

Der dritte Versuch lieferte, mit den gleichen Mengen angestellt schon bessere Resultate. Nachdem das Arsenpentaselenid eingetragen war, wurde aufgekocht und abgekühlt und darauf in der Kälte in viel Alkohol einfiltriert. Nach einigen Stunden erstarrte alles, aber das Produkt war kein einheitliches. Doch kam uns eine Eigenschaft des neu zu suchenden Körpers zu Hilfe, nämlich seine relative Schwerlöslichkeit den gleichzeitig bei dieser Reaktion entstehenden Salzen gegenüber. Wir verfuhren nun so, dafs wir nach dem Abgiefsen des Alkohols möglichst wenig Wasser zugaben, nochmals umschwenkten und dann auf einen Thonteller ausgossen. So gelang es, einen Körper zu gewinnen, welcher analysenrein genug war und sich als vollkommen einheitlich unter dem Mikroskop erwies. Diese, sowie die im folgenden Versuch erhaltene Verbindung lieferte das Material für unsere Analysen.

Der letztere Versuch lieferte die gröfste Ausbeute, doch erhielten wir die schönsten Krystalle bei dem nun zu beschreibenden letzten Versuche.

Wir verwendeten dieses Mal 3.0 g Kalihydrat, lösten in 8 ccm Wasser und kochten einige Zeit mit 5.0 g Selen. Dann fügten wir 11.0 g Arsenpentaselenid zu und kochten, das verdampfende Wasser ersetzend, etwa 10 Minuten. Hierauf liefsen wir vollkommen abkühlen und filtrierten von dem beträchtlichen Rückstande durch angefeuchtete Watte in etwa 200 ccm absoluten Alkohol, der sich in einem Becherglase befand, rührten einige Male um und stellten zur Krystallisation beiseite. Die nach wenig Stunden krystallisierte Masse wurde von Alkohol befreit und ein Teilchen unter das Mikroskop gebracht. Es liefsen sich deutlich drei verschiedene Krystallisationen wahrnehmen, eine weifse, vermutlich selenigsaures Kali,

eine orangerote, und der im ersten Abschnitt beschriebene Körper. Diese, die Grundmasse bildenden Verbindungen waren von zahllosen braunen Punkten durchsetzt, welche wir anfangs für Selenabscheidungen ansahen, die sich aber bald als der neue gesuchte Körper herausstellten. Sie erschienen unter dem Mikroskop als drusig krystallisierte Prismen, welche mit rotgelber bis rotbrauner Farbe durchsichtig sind, Doppelbrechung und gerade Auslöschung zeigen. Aufserdem besitzen sie starken Glanz und fast metallischen Reflex. Hier kam uns nun wieder die Schwerlöslichkeit dieses Salzes bei der Isolierung zu statten, wir verfuhren wie oben ausgeführt und erhielten ca. 0.5 g des gesuchten Körpers. Diese Verbindung ist relativ beständig, man kann sie längere Zeit an der Luft liegen lassen, ohne dafs sie wesentliche Veränderungen erleidet. Ganz winzige, nur bei starker Vergröfserung sichtbare Selenstäubchen bedecken auch diese Krystalle. Umkrystallisieren liefsen sie sich nicht, da die wässerige Lösung sehr zersetzlich ist. Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I 0.2270 g	Substanz ergaben	0.1383 g Se	= 60.92 %	Se
		0.0743 g As_2S_3	= 19.91 %	As
		0.0551 g K_2SO_4	= 10.87 %	K
II 0.5086 g	„ „	0.0473 g H_2O	= 9.30 %	H_2O
III 0.2321 g	„ „	0.1374 g Se	= 59.19 %	Se
		0.0760 g As_2S_3	= 19.97 %	As
		0.0528 g K_2SO_4	= 10.28 %	K

Diese Zahlen führen zur Formel $KAsSe_3 + 2H_2O$, denn:

	Gefunden:		Berechnet:
H_2O	9.30 %		9.30 %
K	10.87	10.28 %	10.07 „
As	19.97	19.91 „	19.21 „
Se	59.19	60.92 „	61.24 „
	99.33	100.41 %	100.00 %

In kaltem Wasser löst sich dieser Körper schwer, leicht beim Erhitzen, man erhält eine vollkommen klare Lösung, welche, wenn sie verdünnt ist, nur kurze Zeit sich hält, dann unter Selenabscheidung zerfällt. Alkalische Lösungen halten sich etwas länger. Merkwürdig ist auch, dafs eine Schwefelwasserstoffatmosphäre diese Zersetzungen längere Zeit hinzuhalten imstande ist. Mit Säuren fällt aus der Wasserlösung As_2Se_5 unter Selenwasserstoffentwickelung. Mit Blei- und Silbersalzen entstehen schwarze Niederschläge, mit Baryumsalzen eine rötlichweifse, sich schnell zersetzende Fällung.

Es interessierte uns nun ferner die Frage, wie sich das Arsenpentasulfid gegen Alkalisulfide, hier speziell gegen Kaliumsulfid, verhalten würde und die hierüber angestellten Versuche führten zu folgendem Körper.

Kaliumsulfoselenoarseniat, $3K_2S . As_2Se_5 + 12H_2O$.

Wir bereiteten uns zuerst eine Lösung von Kaliumsulfid, indem wir 15 g Ätzkali in 10 ccm Wasser lösten, in die Hälfte dieser Lösung Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung einleiteten und dann den Rest zufügten. In die eine Hälfte dieses Kaliumsulfids trugen wir 6—7.0 g Pentaselenid ein, die Einwirkung erfolgt unter Erwärmung und wir unterstützten dieselbe durch weiteres Erhitzen bis zum Sieden. Es entstand eine dunkelbraune Lösung, welche in viel Alkohol (300 ccm) filtriert wurde; hierauf mischten wir und überliefsen sie der Ruhe. Nimmt man absoluten Alkohol, so gesteht die Masse nach wenig Stunden zu einer orangeroten krystallinischen Verbindung; ein Haufwerk kleiner Nadeln, stellenweise auch einige gröfser ausgebildete. Im Aussehen ähnelt der Körper dem Kaliumdichromat, auch die Lösung zeigt dieselbe Färbung, wenn sie verdünnt ist. Diese Substanz enthielt nun Se, S, As, K, und H_2O. Der Schwefel wurde in einer besonderen Portion bestimmt nach der im allgemeinen Teil angegebenen Methode; gewogen und gefällt wurde er als Baryumsulfat.

Es folgen die Zahlen der Analyse:

0.2240 g	Substanz ergaben	0.1409 g $BaSO_4$	= 8.66 %	S
0.3740 g	„ „	0.0737 g H_2O	= 19.75 %	H_2O
0.2870 g	„ „	0.1050 g Se	= 36.59 %	Se
		0.0650 g As_2S_3	= 13.79 %	As
		0.1361 g K_2SO_4	= 21.27 %	K

Diese Daten führen zu einem Körper der Formel: $3K_2S.As_2Se_5 + 12H_2O$, denn:

	Gefunden:	Berechnet:
Se	36.59 %	36.20 %
K	21.27 %	21.45 %
As	13.79 %	13.75 %
S	8.66 %	8.79 %
H_2O	19.75 %	19.79 %
	100.06 %	99.98 %

Auch diese Verbindung ist sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit; sie schmilzt bei Handwärme zu einem rötlichgelben

Liquidum. In Wasser ist sie sehr leicht löslich und diese Lösung giebt mit Säuren unter Schwefelwasserstoffentwickelung einen braunroten Niederschlag von Pentaselenid gemischt mit Schwefel. Einen Selenwasserstoffgeruch konnten wir nicht konstatieren. Die wässerige Lösung ist ziemlich beständig. Den Niederschlag behandelten wir mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff, hierauf zeigte er keinen Schwefelgehalt mehr; wir haben demnach eine sehr lockere Verbindung vor uns, welche mit Säuren einfach wieder in ihre Komponenten getrennt wird. Später erhielten wir den Körper auch in kleinen Krystallen, die etwas dunkler gefärbt waren, bei bewaffnetem Auge sich als rektanguläre Täfelchen zeigten, doch sonst in ihrem Verhalten ganz mit dem eben beschriebenen Körper übereinstimmten. Erhalten wurde sie durch Verdunstenlassen der eingangs erwähnten Lösung im Vakuum über Schwefelsäure; auch hier konnten wir konstatieren, dafs in einer H_2S-Atmosphäre die Zersetzung langsamer erfolgt.

Zu erwähnen bliebe noch das Verhalten dieser Verbindung gegen Metallsalze; auch diese zerlegen die lockere Verbindung unter Bildung von Schwefelmetallen, welche mit Pentaselenid gemischt ausfallen.

Wir gehen nunmehr zur zweiten Reihe unserer Versuche über, in denen wir eine Darstellung der entsprechenden Natriumsalze beabsichtigten. Die Anordnung der Versuche ist im allgemeinen dieselbe, wie im vorhergehenden, aber der Verlauf der Reaktionen gestaltete sich merkwürdigerweise ganz anders als zu erwarten gewesen wäre. Bei diesen Darstellungen haben wir ein noch unbekanntes Hydrat des Natriummonoselenids in farblosen Krystallen erhalten, welches am Ende der vorliegenden Arbeit seine Beschreibung finden soll.

Natriumoxyselenoarseniat, $3Na_2S.3Na_2O.As_2O_5 + 50H_2O$.

Wir bedienten uns zu unseren Versuchen wieder einer sehr konzentrierten Auflösung von Ätznatron. Dieselbe war aus gleichen Teilen kaustischen Natrons und Wasser unter Zusatz von etwas Calciumhydroxyd hergestellt. Bei der Anwendung haben wir sie jedesmal mit etwa dem dritten Teil Wasser noch verdünnt.

Wenn man nun verfährt wie bei dem Kaliumhydroxyd angegeben ist, und Arsenpentaselenid in die Natronlauge einträgt, so bemerkt man im Anfange dasselbe Farbenspiel, aber die Lösung wird nicht dunkelbraun, sondern bleibt grünlich gefärbt; zugleich

tritt eine sehr starke Erhitzung ein, bei welcher fast alle Substanz in Lösung geht. Wir nahmen auf ca 10 ccm obiger verdünnter Natronlauge 6—7.0 g Pentaselenid. Schliefslich wurde noch einige Zeit erwärmt, um alles in Lösung zu bringen, und dann abkühlen gelassen. Die hier beobachtete Reaktion verläuft folgendermafsen: Wenn man die ersten Anteile des Pentaselenides allmählich in die Lauge einträgt unter Vermeidung einer gröfseren Temperaturerhöhung, so scheiden sich sehr bald dichte weifse Nadeln in reichlicher Menge ab, welche fast die ganze Flüssigkeit zum Gestehen bringen; läfst man ruhig absitzen, so wird die überstehende Lösung fast wasserhell. Erhitzt man jetzt, so geht alles mit grünlicher Farbe in Lösung und nach dem Erkalten erhält man dieselbe Abscheidung der Nadeln wieder.

Diese Nadeln erwiesen sich als ein noch unbekanntes Natriummonoselenid, und ist dessen Analyse und Beschreibung später gegeben. Eine vollkommene Isolierung dieser Verbindung ist mit grofsen Schwierigkeiten verknüpft, da sie nur in Alkali haltbar ist, so wie man dieses entfernt, fällt sie einer sehr schnellen Zersetzung anheim, die schon nach Bruchteilen einer Minute beginnt. Zur Trennung dieses Selenids von der Lösung verfuhren wir so, dafs wir dasselbe abfiltrierten und das Filtrat in Weingeist auffingen; es war schwach grünlich, fast farblos, und erstarrte im Alkohol sehr bald, schon nach wenigen Minuten, zu ziemlich grofsen weifsen Krystallen, welche radiale Anordnung zeigten; dieser Körper wies die relativ gröfste Beständigkeit auf von den Verbindungen, die wir bei unseren Versuchen erhielten. Nach etwa einer Stunde, nach deren Verlauf eine Vermehrung der Krystalle nicht zu bemerken war, wurde der Alkohol entfernt und die Krystalle auf Fliefspapier und Thontellerstückchen getrocknet. Sie halten sich ziemlich lange an der Luft, ohne sichtbare Zersetzung; über Schwefelsäure verwittern sie jedoch. Bei längerem Verweilen an freier Luft nehmen auch diese Krystalle eine rötliche Farbe an, welche die eintretende, aber langsam verlaufende Zersetzung erkennen läfst. Die Verbindung war fast schneeweifs und bot auch unter dem Mikroskop einen durchaus einheitlichen Anblick von lang gestreckten Prismen, welche doppeltbrechend waren und gerade Auslöschung besafsen. Gröfsere Verunreinigungen mit Natriumselenid konnten nicht zugegen sein, da letzteres wohl eine schnellere Zersetzung herbeigeführt haben würde. Das Natriumselenid scheint demnach in Natronlauge vollständig unlöslich zu sein.

anderen Tage fanden wir indes wieder nur jenes weiſse Salz, und nach nochmaligem Entfernen und Verdunsten trat Zersetzung ein. Glücklicher waren wir mit dem anderen Teil, der schon nach vierundzwanzig Stunden vollkommen fest geworden war. Derselbe enthielt in buntestem Gemisch weiſse Nadeln und orange- bis rubinrote Krystalle in Form regulärer Tetraëder. Dieselben waren optisch isotrop, also regulär tetraëdrisch-hemiëdrisch. Wir zerkleinerten die ganze Masse und konnten durch mühsames Auslesen der stets schwach nach Selenwasserstoff riechenden Masse eine kleine Menge dieser teilweise sehr deutlichen Tetraëder gewinnen, welche zu einer Analyse und zu einigen Reaktionen ausreichten. Leider ist auch diese Verbindung sehr empfindlich gegen Luft, die Krystalle überziehen sich bald mit einer Haut grauen Selens, bleiben aber im Innern längere Zeit unzersetzt. Das Pulver dieser Krystalle zeigt eine rein orangerote Farbe.

Da auch bei diesem Körper die Oxydation mit rauchender Salpetersäure äuſserst heftig verläuft, wurde dieselbe, um Verluste zu vermeiden, in einem Einschmelzrohr vorgenommen, später noch durch Erwärmen unterstützt und zu Ende geführt. In Bezug auf die Arsenbestimmung wollen wir noch beifügen, daſs wir bei den Natriumsalzen der vorliegenden Arbeit, in Anbetracht der Unsicherheit bei der Reduktion der Arsensäure mit schwefliger Säure, die Arsenbestimmungen nach der Methode von Brauner vorgenommen haben. Nachdem das Arsen erst auf dem angeführten Wege ausgefällt war, wurde dasselbe nach dem Auswaschen noch feucht in einem groſsen Porzellantiegel mit rauchender Salpetersäure oxydiert, mehrmals mit derselben auf dem Wasserbade zur Trockne abgedampft und dann mit Wasser aufgenommen. Die in ein Becherglas gebrachte Lösung wurde mit dem zweifachen Volumen rauchender Salzsäure versetzt und nun in der Kälte Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Bei Vermeidung jeglicher Erwärmung fällt das Arsen schon in kurzer Zeit vollständig als Pentasulfid, gemischt mit ganz wenig Schwefel, aus. Dasselbe wurde auf einem gewogenen Filter gesammelt, ausgesüſst und mit Alkohol, Schwefelkohlenstoff und zuletzt wieder mit Alkohol ausgewaschen, dann eine Stunde bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Durch das längere Zeit in Anspruch nehmende Auslesen der kleinen Krystalle war leider eine Zersetzung nicht vollkommen zu vermeiden gewesen, wodurch der hohe Selengehalt seine Erklärung

finden dürfte; auch reichte das vorhandene Material leider nur zu einer einzigen Analyse. Es folgen die Daten:

0.4832 g Substanz lieferten	0.2130 g Se	=	44.08 % Se
	0.1303 g As_2S_5	=	13.07 % As
	0.1826 g Na_2SO_4	=	12.21 % Na
0.3800 g Substanz lieferten	0.1145 g H_2O	=	30.00 % H_2O

Diese Resultate ergeben folgende Formel: $Na_3AsSe_3 + 9H_2O$, denn:

	Gefunden:	Berechnet:
Na	12.21 %	12.70 %
As	13.07 %	13.81 %
H_2O	30.00 %	29.83 %
Se	44.08 %	43.66 %
	99.36 %	100.00 %

Die schönen rubinroten Krystalle sind ziemlich leicht mit brauner Farbe in Wasser löslich, die klare Lösung giebt mit verdünnten Säuren einen braunroten Niederschlag unter Entwickelung von Selenwasserstoff. Wenn man diesem merkwürdigen Körper, welcher sowohl im Krystallwassergehalt als in der Krystallform eine so eigentümliche Ähnlichkeit mit dem Schlippe'schen Salze hat, das doch ein Arseniat darstellt, die angeführte Formel giebt, so müfste er der Analogie mit anderen bekannten Schwefelverbindungen nach einen Körper mit Säuren ausscheiden, welcher in seiner Zusammensetzung dem Triselenide des Arsens entspräche, während Selenwasserstoff entweicht. Auch ist es notwendig, dafs bei dem Bildungsvorgange dieses Körpers eine Selenabscheidung eintrete, welche sich in der überschüssigen Natronlauge teilweise wieder lösen kann; doch entzieht sich dieser Umstand leicht der Beobachtung, da wir stets unangegriffene Substanzen in der Flüssigkeit suspendiert hatten. Um die eben berührte Frage zur Entscheidung zu bringen, sammelten wir uns eine kleine Menge des durch Säuren hervorgerufenen Niederschlages, süfsten aus und trockneten bei 100° C. Die 0.1877 g betragende Menge lieferte bei der Analyse folgendes Ergebnis:

0.1877 g Substanz ergaben	0.1407 g Se	=	74.96 % Se
	0.0965 g As_2Se_5	=	24.88 % As
			99.84 %

während die Theorie sowohl für Arsentriselenid, wie Pentaselenid ganz andere Zahlen verlangt. Es mag dies darauf zurückzuführen sein; dafs ein gröfserer Teil des sich bei der Darstellung ent-

wickelnden Selenwasserstoffs der Zersetzung nicht entgangen ist und so sich Selen unserem Präparate beimengte. Eine Entscheidung war daher leider auf diesem Wege nicht zu erbringen.

Es erübrigt noch, die Versuche zu beschreiben, welche wir angestellt haben, um das Verhalten des Arsenpentaselenides gegen Natriumsulfid kennen zu lernen. Wir erhielten einen dem beschriebenen Kaliumsalze analog zusammengesetzten Körper, nämlich das:

Natriumsulfoselenoarseniat, $3Na_2S.As_2Se_5 + 18H_2O$.

Wir bereiteten uns in der bei dem Kaliumsalze angegebenen Weise eine Natriumsulfidlösung aus ca. 10.0 g Ätznatron und 15 ccm Wasser. Je 12.5 g dieser Flüssigkeit wurden allmählich mit 6.0 Pentaselenid versetzt, welche sich mit grünlichbrauner Farbe und sehr starker Erwärmung lösten. Letztere steigerte sich fast bis zur Siedhitze, wenn gröfsere Mengen eingetragen wurden. Es wurde noch einige Zeit erwärmt, und dann vollständig abgekühlt. Wir filtrierten vom Ungelösten in Weingeist. Nimmt man wenig Alkohol, so erhält man eine gelblich weifse Masse, welche sich allmählich vom Rande aus braun färbt. Setzt man mehr Alkohol zu, so erhält man goldgelbe, sehr schön schillernde Krystallflitter, welche sich schnell braun färben. Die Ausbeute ist eine sehr reichliche. Bei einer zweiten Darstellung konnten wir den Körper direkt in goldgelben Flittern erhalten, deren Farbe sich einige Zeit rein erhielt. Diese dienten zur Analyse. Der tiefbraun gefärbte Alkohol wurde abgegossen, einige Male erneuert und dann brachten wir den Körper auf Thontellern und Filtrierpapier zur Trockne.

Man kann diesen schönen Körper auch in gut ausgebildeten Krystallen erhalten, wenn man die oben erwähnte filtrierte Lösung im Vakuum verdunsten läfst; eine kleine gleichzeitig erfolgende Selenabscheidung ist nicht zu verhindern, im übrigen zeigt sich auch hier die konservierende Wirkung des Schwefelwasserstoffs darin, dafs sich eine wässerige Lösung weit. länger hält als bei den übrigen Verbindungen. Das Operieren in einer Wasserstoffatmosphäre wirkte der Selenabscheidung nicht wirksam entgegen.

Durch die Krystallisation erhält man schön ausgebildete, lange Nadeln, welche relativ beständig sind; man kann sie einige Stunden an der Luft aufbewahren, dann werden sie allmählich unter beginnender Zersetzung dunkler. Dieser Körper zeigt eine sehr schöne Oberflächenfarbe, indem er bei auffallendem Lichte schillernd goldgelb.

durchfallendem aber grünlich erscheint; er besitzt Doppelbrechung gerade Auslöschung. In Wasser ist er ziemlich leicht mit kelbrauner Farbe löslich und diese Flüssigkeit liefert beim An- en einen braunen Niederschlag, während reichlich Schwefel- serstoff entweicht. Der ausfallende Körper ist an Farbe etwas r, wie das früher beschriebene Arsenpentaselenid.

Die Analyse dieses Salzes, welches Na, S, Se, As und H_2O enthielt, de in gleicher Weise ausgeführt, wie dies bei der entsprechen- Kaliumverbindung bereits angegeben ist. Es folgen die Resultate Analysen:

I.	0.2043 g Substanz ergaben	0.0616 g	Se	= 31.02 %	Se
		0.0704 g	As_2S_5	= 16.67 „	As
		0.0870 g	Na_2SO_4	= 13.79 „	Na
II.	0.2902 g Substanz ergaben	0.0893 g	Se	= 30.77 „	Se
		0.0852 g	As_2S_5	= 14.20 „	As
		0.1160 g	Na_2SO_4	= 10.52 „	Na
	0.2089 g „ „	0.0690 g	H_2O	= 33.03 „	H_2O
	0.3860 g „ „	0.1163 g	H_2O	= 30.12 „	H_2O
	0.1138 g „ „	0.0905 g	$BaSO_4$	= 10.92 „	S
		0.0847 g	$BaSO_4$	= 10.22 „	S
	0.2774 g „ „	0.0950 g	Se	= 34.24 „	Se
		0.0777 g	As_2S_5	= 13.55 „	As
		0.1113 g	Na_2SO_4	= 12.99 „	Na
	0.2312 g „ „	0.0702 g	H_2O	= 30.96 „	H_2O
	0.1783 g „ „	0.0550 g	H_2O	= 30.84 „	H_2O
	0.1776 g „ „	0.1269 g	$BaSO_4$	= 9.80 „	S
	0.2548 g „ „	0.1652 g	$BaSO_4$	= 8.89 „	S
	0.2507 g „ „	0.1523 g	$BaSO_4$	= 8.34 „	S.

Diese Zahlen stimmen auf einen Körper von der Zusammen- ıng $3Na_2S.As_2Se_5 + 18H_2O$, denn:

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Berechnet:
Se	34.24 %	30.77 %	34.76 %
Na	12.99 „	10.52 „	12.12 „
As	13.55 „	14.20 „	13.17 „
H_2O	30.96 „	33.03 „	31.60 „
S	8.34 „	10.92 „	8.44 „
	100.08 %	99.44 %	100.09 %.

Die Darstellung eines Körpers aus Schwefelnatrium und Arsen- aselenid gelingt sehr leicht, doch scheinen unter Umständen ische von mehreren Körpern zu entstehen, da die gewonnenen

Verbindungen so ungleiche Resultate bei den Analysen geben, obwohl stets dieselben Arbeitsbedingungen eingehalten worden sind. Diese Verbindung, zu der eine analoge mit demselben Krystallwassergehalt bei den Schwefelverbindungen bekannt ist, bildet nun selber ein Analoges zu der bereits im ersten Teile der vorliegenden Arbeit beschriebenen Kaliumverbindung.

Im zugeschmolzenen Röhrchen halten sich die Krystalle besser, als das aus Alkohol gefällte Krystallpulver; dieses färbt sich schon nach einem Tage dunkler, während jenes bei einem bald erreichten Zersetzungspunkte stille steht. Das Verhalten dieser Verbindung gegen Säuren und Schwermetallsalze ähnelt dem der Kaliumverbindung; im ersten Falle entweicht Schwefelwasserstoff, während ein schwefelhaltiges Produkt ausfällt; im letzten Falle entstehen die Schwefelmetalle neben Arsenpentaselenid. Versuche, aus dem schwefelhaltigen Niederschlage eine bestimmte Verbindung aus AsSe und S zu isolieren, haben wir mehrfach angestellt, doch verliefen dieselben erfolglos. Wir haben den Niederschlag nach dem Aussüfsen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff digeriert, um mechanisch beigemengten Schwefel zu entfernen; nach dieser Prozedur zeigte er immer noch einen Gehalt an Schwefel, jedoch vermochten mehrfach ausgeführte Analysen keinen Anhalt für eine bestimmte Verbindung zu geben.

Nachdem wir so das Verhalten des Arsenpentaselenides gegen Alkalien, Alkalisulfide und Alkaliselenide untersucht hatten, lag uns noch daran, event. auch zu Ammoniumverbindungen dieser Reihe zu gelangen. Es sind indes alle hierzu angestellten Versuche resultatlos verlaufen, da die Zersetzlichkeit eine enorm grofse ist. Geschmolzenes und sehr fein gepulvertes Pentaselenid wird von Ammoniak nur schwer angegriffen, man erhält nach längerem Erwärmen eine orangerote Flüssigkeit, welche mit Weingeist keine Abscheidung giebt, im Vakuum verdunstet sich vollständig zersetzt.

Etwas anders verhält sich gelbes Schwefelammon, dieses nimmt eine ziemliche Menge Pentaselenid auf zu einer dunkel gefärbten Lösung; wir filtrierten in Weingeist und erhielten eine schwefelgelbe Abscheidung, vielleicht die dem Kaliumsalze analoge Ammoniumsulfoselenverbindung. Dieser Körper übertrifft alle übrigen von uns dargestellten bei weitem an Zersetzlichkeit. Giefst man nämlich ein wenig des mit Weingeist erhaltenen Niederschlages auf ein Thontellerstückchen, so hält sich diese Verbindung nur so lange, als Alkohol sie umgiebt, so wie dieser eingesaugt ist, schlägt die

Farbe momentan in rot bis rotbraun um und die Zersetzung ist eine vollkommene. An eine Isolierung war demnach nicht zu denken.

Ebenso verhält sich eine Lösung von Selenammon gegen Pentaselenid, und mufsten wir daher auf eine Darstellung der entsprechenden Ammoniumsalze verzichten.

Anhang.

Kaliumtriselenid, $K_2Se_3 + 2H_2O$.

Wie bereits eingangs dieser Arbeit ausgeführt wurde, erhielten wir aus Selenkalium und Arsensäure in Alkali gelöst eine reichliche Abscheidung von braunen Nädelchen, welche nach der Oxydation mit rauchender Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade und nachheriger Aufnahme in Wasser mit Magnesiamischung keine Reaktion gaben, infolge dessen kein Arsen enthalten konnten. In dieser Flüssigkeit hatten sich zwar nach 24 Stunden weifse, sternförmig gruppierte Aggregate von Krystallen gebildet, welche indes das von Hilger und Gerichten bereits beschriebene Magnesiumselenit $MgSeO_3 + 7H_2O$ darstellten. Ammoniak enthielten diese Krystalle nicht. Die auf die früher beschriebene Art und Weise isolierten Krystalle waren von dunkelbrauner Farbe. In Wasser, das etwas Alkali enthält, lösen sie sich klar auf und diese Lösung ist etwas haltbarer als die in reinem Wasser. Versetzt man die wässerige Lösung mit Säuren, so fällt Selen aus, während Selenwasserstoff entweicht. An freier Luft überziehen die Krystalle sich sehr bald mit grauem Selen und zersetzen sich schnell. Die sonstigen Eigenschaften dieses Körpers sind bereits früher beschrieben und es erübrigt nur noch, die Resultate der quantitativen Analyse anzuführen. Selen und Kalium wurden in einer Portion bestimmt, und zwar wurde wie oben des öfteren beschrieben verfahren. Eine direkte Wasserbestimmung war auch hier nicht zu umgehen, da der Körper beim Erhitzen neben Wasser auch Selenwasserstoff abgiebt. Er schmilzt erst in seinem Krystallwasser zu einer braunen Flüssigkeit, dann färbt er sich schwarz; hierauf ist er in Wasser nicht mehr klar löslich. Von den optischen Eigenschaften ist noch beizufügen, dafs die Krystalle gerade Auslöschung zeigten.

Fabre, welcher die Kalium- und Natriumselenide dargestellt hat, gelangte zu den drei verschiedenen Hydraten. Er hat indes in diesen Verbindungen keine direkte Wasserbestimmung vorge-

nommen, sondern den Gehalt einfach aus der Differenz berechnet. Ein so einfaches Verfahren konnten wir bei den meisten unserer Verbindungen schon des Sauerstoffgehaltes wegen nicht in Anwendung bringen, abgesehen von den anderen Ursachen.

0.2146 g Substanz ergaben	0.0216 g Wasser, d. i.	= 10.06 %	
0.2750 „ „	0.1840 g Selen „	= 66.90 „	
	0.1394 g Kaliumsulfat	= 22.72 „	K.

Diese Zahlen führen zu der Formel $K_2Se_3 + 2H_2O$, denn:

	Gefunden:	Berechnet:
Se	66.90 %	67.52 %
K	22.72 „	22.22 „
H_2O	10.06 „	10.26 „
	99.68 %	100.00 %.

Die bis jetzt bekannten Alkaliselenide stellen alle farblose Körper vor; und es sind dies auch nur Monoselenide. Sie wurden aus Alkalilaugen mit Selenwasserstoff im Stickstoffstrom dargestellt. Wasserfreies Salz wurde bei 400° im Stickstoffstrom erhalten.

Ein neues Hydrat des Natriummonoselenids, $Na_2Se + 10H_2O$.

Wie bereits bei der Darstellung einer Verbindung aus Arsenpentaselenid und Ätznatron ausgeführt wurde, erhielten wir beim Eintragen des Selenides und nach dem Abkühlen des erhitzten Gemisches einen aus Nadeln bestehenden Krystallbrei, der ungemein reichlich ausfiel, aber der Isolierung solche Schwierigkeiten entgegensetzte, dafs wir nur mit grofser Mühe und nach vielen erfolglosen Versuchen eine leidlich stimmende Analyse ausführen konnten. Die Nadeln sind in Natronlauge unlöslich, wie auch der Darsteller der Natriumselenide fand, als er dieselben aus Ätznatron und Selenwasserstoff darstellte. Er erhielt drei Hydrate und zwar $Na_2Se + 16H_2O$, $Na_2Se + 9H_2O$, $Na_2Se + 4^1/_2H_2O$, je nach der Konzentration der Alkalilauge. Dieselben waren sämtlich wasserhelle, sehr labile Verbindungen. Wir versuchten nun die so gebildeten Nadeln zu isolieren, nachdem durch Aufkochen alles in Lösung gebracht und von dem nicht zersetzten Selenid und Arsen abfiltriert war. Eine kleine Menge auf einen Thonteller gebracht zeigte im ersten Moment, nach Entfernung der anhaftenden Lauge, ein seideglänzendes Aussehen, zahllose feine verfilzte Nädelchen darstellend. Unter dem Mikroskop zeigten sie prismatische Ausbildung, Doppelbrechung und gerade Auslöschung; der Körper war vollkommen einheitlich. Andere phy-

sikalische Eigenschaften waren nicht zu bestimmen, weil dieser Körper noch schneller als alle anderen sich zersetzt. Nur einige Augenblicke behält er seine schöne, weifse Farbe, die dann durch rosenrot, rot in braun übergeht, dann bedecken sich die Krystalle ganz mit grauem Selen. In der Wärme zerfliefsen sie zu einem braunen Liquidum, nur auf Thon bleiben sie einige Zeit trocken. Auf diesem Wege der Isolierung war nichts zu erreichen; auch beim Operieren mit Alkohol hatten wir einen gleichen Mifserfolg zu verzeichnen, da noch ein anderer Körper mitfällt, welcher arsenhaltig ist.

Wir erhielten bei vielfach ausgeführten Bestimmungen immer wechselnde Zahlen. So schwankte der Arsengehalt zwischen 0.4 und 2.44, was nur auf das Mitausfallen eines zweiten arsenhaltigen Salzes zurückgeführt werden konnte. Die Nadeln lösen sich leicht in Wasser, in Alkalilaugen sind sie unlöslich. Zur Trennung haben wir nun so operiert, dafs wir die nach einem Tage im Keller abgeschiedenen Nadeln auf einem mit Glaswolle verstopften Trichter abfiltrierten; das Filtrat wurde in Weingeist aufgefangen und wie früher angegeben behandelt. Die Flüssigkeit tropft wegen der Dichte des Krystallbreies nur langsam ab. So lange die Nadeln von der Lauge bedeckt sind, halten sie sich, wir wuschen nach dem Ablaufen der ersten Lösung noch zweimal mit etwas Natronlauge nach, um das Arsen möglichst zu entfernen. Wenn man mit Wasser nachwaschen will, so tritt durch die lange Zeit, welche die Filtration erfordert, schnelle Zersetzung ein. Wir nahmen daher relativ viel von Krystallbrei vom Trichter, brachten in ein Schälchen mit wenig Wasser, rührten einige Male um und gossen dann schnell auf Thon aus, trockneten so schnell wie möglich und brachten die Nadeln gleich in ein Wägeglas, dessen Gewicht vorher bereits ohne Stöpsel bestimmt worden war, aus einem gleich zu besprechenden Grunde. Vollkommen weifs konnten wir die Verbindung nie erhalten, sie war schon immer rötlich oder bräunlich gefärbt, trotzdem mit gröfster Schnelligkeit operiert wurde. So wurden die Krystalle zur Wägung gebracht und dann sofort der Analyse unterworfen. Bei dem Allen erschwerte noch ein weiterer Umstand die Analyse, dafs nämlich rauchende Salpetersäure mit gröfster Heftigkeit oxydierend auf den Körper einwirkt. Es entstehen rötlichbraun gefärbte Dämpfe, welche einen grofsen Verlust an Selen nach sich ziehen; arbeitet man mit verdünnter Salpetersäure, so entweicht Selenwasserstoff. Daher ergaben die Selenbestimmungen zuerst so ungleiche Resultate, bis

wir die Substanz im Einschmelzrohr mit rauchender Salpetersäure oxydierten. Das Wägeröhrchen wurde mit der Substanz in ein Einschmelzrohr gebracht, in dem sich $1^1/_2$ bis 2 ccm Salpetersäure befand, so dafs die Säure die Substanz nicht berühren konnte; dann wurde zugeschmolzen, die Einwirkung durch langsames Steigen eingeleitet und später unter schwachem Erwärmen zu Ende geführt. Nach etwa einer Stunde wurde geöffnet, der Gasdruck war nur unbedeutend, dann ausgespült, zur Trockne verdampft und wie üblich verfahren. Auch hier wurden die Wasserbestimmungen direkt ausgeführt.

Es folgen die Daten der Analysen:

0.3527 g Substanz ergaben	0.0784 g Se	=	22.10 %	Se
	0.0028 g A_2S_3	=	0.4 „	As
	0.1637 g Na_2So_9	=	14.99 „	Na
0.5385 g Sulstanz ergaben	0.1107 g Se	=	20.55 „	Se
	0.0250 g As_2Se_3	=	2.84 „	As
	0.2355 g Na_2SO_4	=	14.17 „	Na
0.3350 g Substanz ergaben	0.1957 g H_2O	=	58.42 „	H_2O.

Diese Analysen waren mit dem Salz ausgeführt, welches wir durch Isolierung mit Weingeist erhalten hatten, es folgen nun die Analysen der mit Wasser gewaschenen Verbindung.

0.2397 g	Substanz ergaben	0.0390 g Se	= 16.27 %	Se	(HNO_3 verdünnt)
		0.1100 g Na_2SO_4	= 14.87 „	Na	
0.2820 g	„ „	0.0607 g Se	= 21.52 „	Se	
0.5805 g	„ „	0.3448 g H_2O	= 59.39 „	H_2O.	

Endlich ergab die Bestimmung im Einschmelzrohr aus:

0.7931 g Substanz ergaben: 0.1990 g Se = 25.09 % Se.

Die Mittelzahlen dieser Analysen führen zur Formel $Na_2Se + 10H_2O$, denn

	Gefunden:						Berechnet:
Na	14.99	14.17	14.87	—	—	%	15.08%
Se	22.10	20.55	21.52	16.27?	25.09	„	25.90 „
H_2O	58.42	—	59.39	—	—	„	59.02 „
							100.00%
(As)	0.4	2.84	—	—	—	„	

	Gefunden	Berechnet
Na	14.99%	15.08%
Se	25.09 „	25.90 „
H_2O	59.39 „	59.02 „
	99,47%	100.00%.

An der Luft entwickeln die Nadeln Selenwasserstoff, ebenso mit verdünnten Säuren. In der Wärme zerfliefsen sie zu einem braunen

Liquidum; hat die Zersetzung einmal begonnen, so erhält man auch mit Wasser keine klare Lösung mehr, es scheidet sich viel Selen ab und die Lösung erhält statt des sonst grünlichen Farbentons einen bräunlichen, dabei entweichen stets kleine Mengen Selenwasserstoff. Im übrigen stimmen die Eigenschaften dieses Natriumselenides vollkommen mit denen überein, welche FABRE von seinen Körpern anführt. Von weiteren Bestimmungen haben wir daher Abstand genommen. Man sieht aber aus dieser merkwürdigen Reaktion, daſs Natronlauge sich vollkommen anders gegen Arsenpentaselenid verhält wie Kalilauge; während letztere wahrscheinlich nur ein einfaches Additionsprodukt liefert, zersetzt Natronlauge die Pentaselenidverbindung vollständig, indem das früher beschriebene komplizierte Natriumsalz und Selennatrium entsteht.

Wir betrachten unsere Untersuchungen über die Verbindungen des Arsens mit Selen für abgeschlossen und möchten zum Schluſse kurz erwähnen, daſs es uns gelungen ist, einige Alkaliselenophosphate in krystallisiertem Zustande zu erhalten, welche wir in einer späteren Abhandlung beschreiben werden.

Chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1895.

Über einige Salze der Chrom- und Bichromsäure mit den Schwermetallen.

Von

JUL. SCHULZE.

In dieser Zeitschrift[1] berichten GERHARD KRÜSS und OSKAR UNGER über „Schwermetallsalze der Bichromsäure". Es gelang ihnen zwar, eine stattliche Reihe neuer Doppelsalze der Bichromsäure mit den Schwermetallen, teils mit den Alkalibichromaten, teils mit Quecksilbercyanid darzustellen, nicht aber die Auffindung der einfachen Bichromate. Sie kommen mit Bedauern zu dem Schlufs, dafs sie trotz aller Bemühungen nur sirupähnliche Massen oder basische unlösliche Salze erhielten, dafs „die Bichromate der Schwermetalle im allgemeinen unkrystallisierbar seien." Auch anderen Autoren vor ihnen ist es nicht besser geglückt, mit alleiniger Ausnahme von DRÖGE,[2] der das Salz CuO. $2CrO_2 + 2H_2O$ erhielt, dessen Existenz aber später bezweifelt wurde, weil es von niemand wieder erhalten wurde. Ich kann jedoch nicht nur diese Angabe DRÖGE's bestätigen, sondern möchte auch im folgenden die Darstellung noch anderer Bichromate und Chromate der Schwermetalle mitteilen, die mir schon vor sehr langer Zeit gelungen ist. Ich habe dies bisher nicht gethan, weil die Arbeit unvollständig liegen blieb, will aber trotzdem nun, angeregt durch die Arbeit von KRÜSS und UNGER, nicht länger mit dem Gefundenen zurückhalten.

Zunächst erlaube ich mir, zu berichten, wie und wann ich auf dies Thema geführt wurde. Ich genofs die Auszeichnung, 1862 und 1863 einundeinhalbes Jahr lang Assistent, und zwar der letzte von EILHARD MITSCHERLICH in Berlin zu sein. Auch noch in seinem letzten Lebensjahre kehrte er immer wieder zu seiner ersten grofsen Entdeckung, dem Isomorphismus, zurück, indem er mit einer fast ängstlichen Gewissenhaftigkeit, die ihn so auszeichnete, sich selbst

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 6.

[2] *Ann. Chem. Phys.* (1857) 101, 39.

nicht genug thun konnte, immer neue Stützen für seine grofse Lehre aufzusuchen. Nach dieser Richtung stellte er mir einige meiner Aufgaben, die noch fehlenden Selenate und Chromate aufzusuchen, um weitere Belege für deren Isomorphie mit der schönen Reihe der Sulfate zu gewinnen. Namentlich wünschte er die Auffindung des Kupferchromats und des auch bis heute noch nicht erhaltenen Chromsäure-Alauns.

Es war dies nicht sehr aussichtsvoll, denn schon mehrere meiner Vorgänger hatten sich daran vergeblich versucht. Hierzu kam, dafs Mitscherlich im Winter zu 1863, von seiner Todeskrankheit ergriffen, nicht mehr persönlich im Laboratorium arbeiten konnte. So mufste ich, seine Leitung entbehrend, die Arbeit selbständig ausführen. Als ich aber das meinem verehrten Lehrer wichtigste Kupferchromat vorlegen konnte, war er darüber etwas zweifelnd erstaunt, weil es das wasserfreie Salz und von unerwarteten Eigenschaften war, während ihm ein dem Kupfervitriol ähnlicher Körper vorgeschwebt hatte. Wiederholte Darstellungen aber überzeugten und erfreuten ihn sogar, weil der neue, unerwartete Körper einen Schlufs auf das auch noch nicht dargestellte wasserfreie krystallisierte Kupfersulfat zuliefs. Weil ich die Arbeit in Mitscherlich's Auftrag ausführte, hielt ich mich damals nicht berechtigt, die Ergebnisse zu veröffentlichen, da sie überdies auch nicht den gewünschten Abschlufs fanden. Später, zu meinem Beruf als Apotheker zurückgekehrt, verlor ich die Sache aus den Augen, ich nahm auch an, dafs auch Andere inzwischen diese Salze gefunden hätten. Zu meinem Erstaunen belehrt mich die Arbeit von Krüss und Unger, dafs dies in mehr als dreifsig Jahren doch nicht geschehen ist, ich gebe daher meine damaligen Notizen jetzt bekannt und füge hinzu, dafs sich auch einige Proben der erhaltenen Salze noch in meinem Besitz erhalten haben.

Kupferbichromat.

Altere Versuche von Kopp scheiterten daran, dafs die angewandte Chromsäure zu stark Schwefelsäure haltig war.[1] Ich stellte mir daher zunächst eine durch Umkrystallisieren gereinigte Säure dar, die etwa nur $^1/_2\,^0/_0$ H_2SO_4 enthielt. Beim Sättigen mit Kupferkarbonat, von bestimmtem Gehalt an CuO, in der Kälte fand ich sehr bald, dafs das Kupferoxyd leicht zu einer grünlichbraunen Flüssigkeit aufgelöst wird und zwar genau im Verhältnis von 1 zu

---

[1] *Ann. Chem. Pharm.* 57, 386.

$2CrO_3$. Ein Überschufs des Karbonats blieb beim Abfiltrieren als solches übrig. Erhitzt man dagegen die Lösung damit, so entwickelt sich weitere Kohlensäure, der Absatz wird braun und besteht nun aus einem basisch chromsauren Kupfer wechselnder Zusammensetzung. Auch beim Abdampfen des Filtrates durch Erhitzen scheiden sich ähnliche Absätze ab und giebt die Flüssigkeit zuletzt einen unkrystallisierbaren Rückstand. Ich verdampfte daher die kaltbereitete Lösung unter der Glocke einer Handluftpumpe, eine langsame und mühselige Arbeit; die bequeme Arbeit mit einer Wasserstrahlluftpumpe wie jetzt hatte man damals freilich nicht. Ich erhielt so reichlich 3 bis 5 mm grofse, gut ausgebildete, stark glänzende schwarze Krystalle, in dünnen Partien braun durchsichtig. Sie sind etwas hygroskopisch, lösen sich leicht und unzersetzt in Wasser grünlichbraun auf. Beim Erhitzen der Lösung tritt etwas Zersetzung mit einem geringen braunen Absatz ein. Die Analyse ergab:

Gefunden:		Berechnet auf $CuO.2Cr2H_2O$:
CuO	= 24.63 %	25.07 %
$2CrO_3$	= 63.37 %	63.55 %
$2H_2O$	= 11.20 %	11.38 %
		100.00 %

Das Salz war das Kupferbichromat. Ich erhielt es in kleiner Menge und nur einmal auch durch freiwilliges Verdampfen einer $CuO.2CrO_3$ haltigen Flüssigkeit. Dieses Kupferbichromat ist das Salz, das vor mir schon Dröge[1] im Jahre 1857 beschrieben hat, doch habe ich bei meiner Arbeit keine Kenntnis von Dröge's Darstellung gehabt. Vor Dröge hatten es Malaguti und Sarzeau[2] im Jahre 1843 schon vergeblich gesucht, später Frese[3] im Jahre 1870 und Balbiano,[4] der Dröge's Angaben für unrichtig hält. Andere Autoren, so A. Stanley[5] und Rosenfeld[6] haben nur basische Verbindungen in der Hand gehabt, dargestellt durch Wechselzersetzung von $K_2Cr_2O_7$ mit $CuSO_4$. Von dem im Jahre 1862 von mir dargestellten Salz hat sich ein Teil wohlerhalten noch vorgefunden.

[1] *Ann. Chem. Pharm.* **101**, 39.
[2] *Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, 431.
[3] *Pogg. Ann.* **140**, 87.
[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1888**, 589.
[5] *Chem. News* **54**, 191.
[6] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1880**, 1469.

Kupferchromat.

Die Thatsache, dafs Kupferkarbonat in Chromsäure im Vertnis von 1 : 2 sich löst, legte mir den Gedanken nahe, zu verhen, ob dem Bichromat das zum Chromat fehlende Kupferoxyd ht mit Hilfe höheren Drucks einzufügen sei. Zu der Zeit, als daran arbeitete, hatte ich gerade für MITSCHERLICH viele Silikate ch Erhitzen, mit Schwefelsäure eingeschlossen, aufzuschliefsen. r Gedauke kam mir, im Rohr eingeschlossen, Kupferhydroxyd die Bichromatlösung wirken zu lassen. Zunächst erhitzte ich Einschlüsse 12 Stunden bei 150°. Die eingeschlossenen Komienten des Kupferchromats hatten augenscheinlich aufeinander virkt, denn die dunkelbraune Flüssigkeit war ganz hell geworden l statt des schwarzen Kupferhydroxyds fand sich ein reichlicher uner Absatz. Unter dem Mikroskop zeigte er sich deutlich stallinisch, doch nicht homogen. Mit wenig Wasser abgewaschen l auf porösen Thonplatten getrocknet, gab er analysiert: 51.06% $)_3$ und 46.92% CuO. Da $CuO.CO_3$ 44.1% CuO und 55.9% CrO_3 ordern, war ich dem gewünschten Verhältnis schon ziemlich nahe. war neben $CuO.CrO_3$ noch basisch chromsaures Kupfer mit einem ıssergehalt darin enthalten. Bei den nächsten Einschlüssen igerte ich nach und nach die Temperatur auf 220° und nahm $)_3$ im Überschufs über das Verhältnis in $CuO.CrO_3$. Das reichıe Produkt zeigte sich viel deutlicher krystallinisch und reiner l enthielt analysiert:

Gefunden:		Berechnet auf $CuO.CrO_3$:[1]
CuO	= 45.07%	44.10%
CrO_3	= 55.47%	55.90%
		100.00%

Wenngleich die Zahl für das Kupferoxyd noch etwas zu hoch so zeigte sich das Salz unter dem Mikroskop doch ganz homogen stark schimmerndes, auch mit blofsem Auge deutlich krystallinisches lver, von der Farbe des Hämatit mit einem Stich in lila.[2] Unter

[1] Nach dem Atomgewicht nach L. MEYER für Cr = 52.45. Die Zahl Cr =)1 nach CLARKE zu Grunde gelegt, berechnet sich $CuO.CrO_3$

CuO	= 44.20%
CrO_3	= 55.80%
	100.00%

[2] Weniger dicht dargestellt, ist es ein mehr rotbraunes, krystallinisches ver.

dem Mikroskop besteht es aus kurzen, bräunlich durchsichtigen Prismen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht dagegen in Säuren, auch in Chromsäure löslich. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser zersetzt es sich allmählich. Die Flüssigkeit ist nach dem Kochen gelblich und enthält CuO zu CrO_3 im Verhältnis von 1 zu 2. Der zimmtbraune Rückstand ergab nach oft wiederholtem Kochen mit neuen Mengen Wasser:

CuO = 61.94 %
CrO_3 = 28.02 %
H_2O = 10.03 %

Diese Zahlen kommen der Formel $3CuO.CrO_3.2H_2O$ nahe. Auch von anderen Autoren ist dieser Körper erhalten worden.[1]

Kadmiumbichromat.

Kadmiumkarbonat, in CrO_3-Lösung eingetragen, verhält sich ganz wie Kupferoxyd. Ohne Erwärmen löst es sich im Verhältnis von 1 zu 2 zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Unter der Glocke der Luftpumpe giebt sie, stark eingeengt, bis 3 mm grofse Krystalle, die eine deutliche Würfelfläche zeigen.

Durch Analyse

	Gefunden:	Berechnet für $CdO.2CrO_3.H_2O$:
CdO	= 37.12 %	36.86 %
CrO_3	= 58.01 %	57.95 %
H_2O	= 5.85 %	5.19 %
		100.00 %

Die Krystalle sind dunkel orangebraun, etwas hygroskopisch,[2] leicht und unzersetzt in Wasser löslich. Auch dieses Bichromat ist von früheren Forschern nicht gefunden worden. FRESE[3] erhielt nur basische Verbindungen, ebenso MALAGUTI.[4] PREIS und BAYMANN[5] erhielten nur eine Verbindung von Kadmium- und Kaliumchromat.

Kadmiumchromat.

Durch Erhitzen von Bichromatlösung mit Kadmiumhydroxyd im Einschlufs bei 200° erhielt ich reichlich und ohne Schwierig-

[1] MICHAELIS, *Lehrbuch* 3, 894.
[2] Der Rest des Salzes, der noch in meinem Besitz ist, ist zerflossen.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1869**, 478.
[4] *Ann. Chim. Phys.* [3] **9**, 431.
[5] *Ber. d. Böhm. Ges. d. Wiss.*, Prag 1880.

keiten, wie beim Kupferchromat, die gesuchte Verbindung. Mit wenig Wasser abgewaschen und getrocknet ergab die Analyse:

Gefunden:	Berechnet auf $CdO.OrO_3$:
CdO = 55.65 %	56.0 %
CrO_3 = 43.30 %	44.0 %
	100.0 %

Das so erhaltene Kadmiumchromat ist ein schön hellorangegelbes Pulver, unter dem Mikroskop krystallinisch, doch feiner als $CuCrO_4$. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Säuren, erhitzt, wird es bräunlich. CdO und CrO_3 scheinen sich glatter zu verbinden, als CuO und CrO_3, denn schon ohne Erhitzen ergab ein Einschlufs $CdCrO_4$. Die Analyse ergab 44.28 % CrO_3. Eine weitere Abweichung von Kupferoxyd bemerkte ich, da die von der Bereitung des Kadmiumchromats abfiltrierte Lösung nach längerem Stehen Krystalle abschied, deren Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet auf $CdO.CrO_3.2H_2O$:
CdO = 49.40 %	CdO = 48.37 %
CrO_3 = 37.84 %	CrO_3 = 38.02 %
	$2H_2O$ = 13.61 %
	100.00 %

Dieses Salz ist mir darum merkwürdig, weil es das einzige wasserhaltige Schwermetallsalz der Chromsäure ist. Das Kadmiumchromat verhielt sich beim Kochen mit Wasser ähnlich dem Kupferchromat; es zerlegt sich nach und nach, die gelbe Lösung enthielt CdO zu CrO_3 wie 1 zu 2. Der Rest ist ein körniges, bräunlichgelbes Pulver, von dem ich keine Analyse mehr besitze.

Zinkbichromat.

Auch Zinkkarbonat löst sich in kalter Chromsäurelösung im Verhältnis von $1Zn$ zu $2CrO_3$. Die gelbbraune Lösung gab unter der Glocke der Luftpumpe dunkelrotbraune Krystallkrusten, mit 1—2 mm grofsen, quadratischen Flächen. Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet auf $ZnO.CrO_3.3H_2O$:
ZnO = 24.87 %	24.11 %
CrO_3 = 60.44 %	59.83 %
H_2O = 16.03 %	16.06 %

Das Zinkbichromat verhielt sich den anderen Bichromaten sehr ähnlich, an der Luft hygroskopisch, leicht und unzersetzt in Wasser löslich, durch Kochen mit Wasser wenig zersetzt.

Frese, Malaguti, auch Krüss und Unger hatten aus der Zinkbichromatlösung keine Krystallisation erhalten. Von dem Bichromat habe ich noch etwas wohlerhalten aufgefunden.

Zinkchromat.

Zinkhydroxyd mit Bichromatlösung und einem kleinen Überschufs von Chromsäure bei 220° eingeschlossen, erhitzt, gab ein lockeres, feines Pulver, das unter dem Mikroskop homogen fein krystallinisch sich zeigte.

Die Analyse ergab:

Gefunden:	Berechnet auf $ZnO.CrO_3$:
ZnO = —	44.62 %
CrO_3 = 55.0 %	55.38 %

Das Zinkchromat verhält sich ganz wie die anderen Chromate, es ist unlöslich in H_2O, leicht löslich in Säuren, zerlegt sich bei anhaltendem Kochen mit Wasser, indem Zink und Chromsäure im Verhältnis von 1 zu 2 in Lösung gehen. Der graugelbe krystallinische Rückstand ist basisch chromsaures Zinkoxyd, von dem ich keine Analyse geben kann.

Auch mit einigen anderen Oxyden habe ich Versuche zur Darstellung von Chromaten gemacht. Mangankarbonat löst sich leicht in kalter Chromsäurelösung im Verhältnis von 1 zu 2, ohne dafs sich Manganoxyd bildet. Beim Eindampfen unter der Glocke der Luftpumpe erhielt ich aber keine Krystallisation, sondern ein tief schwarzes Pulver, das Chromoxyd enthielt.

Kobalt- und Nickeloxyd lösen sich auch leicht im Verhältnis von 1 zu 2 in kalter Chromsäurelösung. Weitere Versuche habe ich damit nicht gemacht.

Schliefslich führe ich noch an, dafs sich feuchtes Thonerdehydrat in Chromsäure im Verhältnis von $1Al_2O_3$ zu $6CrO_3$ löst, also auch im Bichromvaterhältnis. Aus dieser Lösung hoffte ich mit Kaliumchromat einen Chromsäurealaun zu erhalten. Es bildete sich aber nur Kaliumbichromat. Auch andere Versuche zur Darstellung des Alauns schlugen fehl.

Dresden, 20. Juni 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Juli 1895.

Über die Farbe der Ionen als Funktion der Atomgewichte.

Von

JULIUS THOMSEN.

Diese Zeitschrift enthält eine Abhandlung von CAREY LEA „Über die Beziehung der Farben von Atom, Ion und Molekül."[1] In derselben kommt der Verf. zu dem Schlufs, dafs „das bisherige periodische System als verwerfbar erscheint, da es auf irrtümlichen Grundsätzen aufgebaut ist,"[2] und bringt dann eine andere Form desselben in Vorschlag, gestützt auf die Farbe der Ionen. Ganz einfach aber erscheint die Abhängigkeit der Farbe der Ionen vom Atomgewichte, wenn man die von mir publizierte Form des periodischen Systems[3] benutzt. Die Abhängigkeit läfst sich alsdann einfach durch folgende Worte ausdrücken: „Farbig sind nur die Ionen der mittleren Glieder der gröfseren Reihen." Die beiden ersten Reihen mit je 7 Gliedern enthalten keine farbige Ionen; die beiden nächsten mit je 17 Gliedern enthalten in jeder Reihe 7 bis 8 farbige Ionen (Titan bis Kupfer und Niob bis Silber), und in der fünften Reihe mit 31 Gliedern, von welchen jedoch einige unentdeckt sind, findet man ebenfalls die Gruppe der farbigen Ionen (Cer bis Gold) in der Mitte derselben, während den äufseren Gliedern in sämtlichen Reihen farblose Ionen entsprechen.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 9, 312 ff.
[2] *Diese Zeitschr.* 9, 318; l. 32.
[3] *Diese Zeitschr.* 9, 192.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, August 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1895.

Bücherschau.

Anleitung zur Darstellung chemischer anorganischer Präparate für Chemiker und Pharmazeuten, von Dr. Reinhart Blochmann, Prof. a. d. Univ. Königsberg. Leipzig 1895. Veit & Co., Preis 2.20 Mk. 5 Bogen. 8.

„Das vorliegende Büchlein soll dem Studierenden der Chemie und Pharmazie als erste Anleitung bei der Darstellung anorganischer Präparate dienen, nachdem er durch praktische Übungen auf dem Gebiete der analytischen Chemie festen Fuſs gefaſst hat.“ Diesem von dem Verf. in der Vorrede ausgesprochenen Zweck entspricht das Büchlein vollständig. Es enthält eine Auswahl einfacher Übungen auf dem Gebiete der präparativen Chemie, für den Anfänger bestimmt. Für die Auswahl der Präparate war maſsgebend, daſs als Ausgangsmaterial häufiger vorkommende Naturprodukte (z. B. Schwerspat, Kryolith, Grauspieſsglanzerz) oder Produkte der chemischen Groſsindustrie (z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Soda, Salpeter) dienen sollten, oder aber Substanzen in Anwendung kämen, die bei vorhergehenden Übungen als (zuweilen lästige) Nebenprodukte entstanden waren und gewonnen wurden. Ferner ist Rücksicht bei der Auswahl genommen auf die Zeitdauer, welche die einzelnen Operationen ohne Unterbrechung erfordern. Sie übersteigt in der Regel nicht mehr als 2—3 Stunden. Endlich sollen die vorgeschriebenen präparativen Aufgaben Gelegenheit geben, die verschiedenartigsten chemischen Vorgänge, die gebräuchlichsten Operationen und vielfach bewährte, oft angewendete und leicht zu beschaffende Apparate kennen zu lernen.

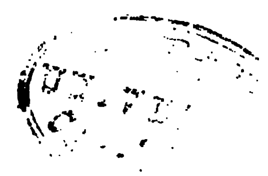
Eine besondere Sorgfalt ist der Aufarbeitung der Nebenprodukte gewidmet, so daſs der Schüler gewöhnt wird, bei chemischen Arbeiten auf den Gesamtverlauf der Reaktionen zu achten. Die entstandenen Körper werden meist wieder in sehr geschickter Weise zum Ausgangsmaterial für andere Präparate herangezogen.

Es wäre zu wünschen, daſs dies Büchlein eine gröſsere Verbreitung erfahren würde, namentlich dort, wo es sich um den elementaren Unterricht von Anfängern handelt, und es sei allen denen, die ihn zu leiten haben, empfohlen. *Richard Lorenz.*

Berichtigung.

Band IX Seite 284, Zeile 3 von unten, soll heiſsen 4—7, anstatt 4—8.

Julius Thomsen.



Über Doppelhalogensalze des Ammoniums mit einwertigem Kupfer.

Von

H. L. WELLS und E. B. HURLBURT.[1]

Die Existenz von Ammoniumcuprodoppelhalogensalzen ist schon lange bekannt. Wir haben eine ausführliche Untersuchung dieser Verbindungen, die bisher nicht vorlag, ausgeführt.

MITSCHERLICH[2] stellte das Kaliumsalz $4KCl.Cu_2Cl_2$ dar, und erwähnt ein analoges Ammoniumsalz. Wir haben dieses Salz $4NH_4Cl.Cu_2Cl_2$ ebenfalls erhalten.

DEHERAIN[3] beschreibt drei Doppelchloride, $4NH_4Cl.Cu_2Cl_2.H_2O$. $2NH_4Cl.Cu_2Cl_2$ und $NH_4Cl.Cu_2Cl_2$. Das erste Salz entspricht, abgesehen vom Wassergehalt, dem von MITSCHERLICH erwähnten, doch ist wahrscheinlich DEHERAIN's Formel für dasselbe nicht richtig. Das zweite Salz $2NH_4Cl.Cu_2Cl_2$ konnten wir nicht erhalten. Da es jedoch in der Formel einem leicht darstellbaren Bromid und Jodid entspricht, so ist seine Existenz möglich. Das dritte Salz DEHERAIN's $NH_4Cl.Cu_2Cl_2$ scheint nicht existenzfähig zu sein, denn ebenso wie RITTHAUSEN[4] erhielten wir auch bei diesbezüglichen Versuchen das Salz $4NH_4Cl.3Cu_2Cl_2$. Die Zahlen, welche beide Formeln erfordern, sind nicht sehr verschieden, und wahrscheinlich gab DEHERAIN dem Salz $4NH_4Cl.3Cu_2Cl_2$, welches er in Händen hatte, eine falsche Formel.

So viel uns bekannt, sind Doppelbromide bisher nicht beschrieben worden. SAGLIER[5] untersuchte ein Cuproammoniumjodid, welchem er die Formel $2NH_4J.Cu_2J_2.H_2O$ giebt. Das einzige Jodid, welches wir erhalten konnten, stimmt mit SAGLIER's Beschreibung und Zusammensetzung bis auf den Wassergehalt überein.

Wir haben eine grofse Anzahl von Versuchen ausgeführt, indem die einzelnen Komponenten in den verschiedensten Mengenverhält-

[1] Ins Deutsche übersetzt von EDMUND THIELE, München.
[2] *Ann. Chim. Phys.* **73**, 384.
[3] *Compt. rend.* **55**, 808.
[4] *Journ. prakt. Chem.* **59**, 369.
[5] *Compt. rend.* **104**, 1440.

nissen zusammengebracht wurden, um möglichst viele Verbindungen zu erhalten.

Chloride, $4NH_4Cl.Cu_2Cl_2$, $4NH_4Cl.3Cu_2Cl_2$.

Diese Salze wurden dargestellt durch Abkühlen der salzsauren miteinander vermischten Lösungen der beiden Salze, bei Gegenwart von Kupferdraht. Das erste Salz wird leicht durch die Luft oxydiert, und der Versuch wurde daher in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt. Das Salz $4NH_4Cl.Cu_2Cl_2$ erfordert zur Bildung einen grofsen Überschufs von Ammoniumchlorid. Es krystallisiert in farblosen Prismen, welche der Luft ausgesetzt schnell braun, dann grün werden. Die Krystalle zeigten eine Gröfse von 20 mm zu 5 mm. Zwei verschiedene Proben ergaben bei der Analyse die Zahlen:

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Berechnet für $4NH_4Cl.Cu_2Cl_2$:
Ammonium	17.91 %	18.12 %	17.48 %
Kupfer	29.69 „	29.28 „	30.79 „
Chlor	50.66 „	50.37 „	51.73 „
	98.26 %	97.77 %	100.00 %

Die Krystalle mufsten wegen ihrer Zersetzbarkeit äufserst schnell getrocknet werden, und es war daher nicht möglich, sie ganz wasserfrei zu erhalten. Daher die etwas abweichenden Werte. Ein Molekül Wasser (entsprechend DEHERAIN's Formel) würde 4.19 % erfordern.

Das andere Chlorid $4NH_4Cl.3Cu_2Cl_2$ bildet sich, wenn die Komponenten im entsprechenden Verhältnis in verdünnter Salzsäure gelöst werden. Auch bei Anwendung anderer Mengenverhältnisse entsteht dies Salz. Es bildet glänzende farblose Dodekaeder, welche bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft ziemlich beständig sind. Nach längerer Zeit werden sie grün.

Folgende verschiedene Proben wurden analysiert:

	Gefunden: I.	Gefunden: II.	Gefunden: III.	Berechnet für $4NH_4Cl.3Cu_2Cl_2$:
Ammonium	9.39 %	9.73 %	9.73 %	8.92 %
Kupfer	47.19 „	46.73 „	46.79 „	47.15 „
Chlor	42.81 „	43.11 „	43.13 „	43.93 „
	99.39/oo	99.57 %	99.65 %	100.00 %

Für DEHERAIN's Formel berechnet sich für Ammonium, Kupfer und Chlor 7.15; 50.50 und 42.35 %. Es ist also nicht wahrscheinlich, dafs das Salz diese Formel besitzt, denn die von uns analysierten Proben waren gut krystallisiert und fraglos rein.

Bromide, $4NH_4.Br.Cu_2Br_2$, $2NH_4Br.Cu_2Br_2.H_2O$.

Wie bei den Chloriden geschah die Darstellung dieser Verbindungen, indem man dieselben aus einer Lösung der Komponenten in Bromwasserstoffsäure auskrystallisieren liefs, unter Zufügung von Kupferdraht. Die Salze sind nicht so leicht oxydierbar; die Anwendung einer Kohlensäureatmosphäre war also nicht notwendig in diesem Fall.

Das erste Salz $4NH_4Br.Cu_2Br_2$ bildet sich bei Anwendung eines Überschusses von Ammoniumbromid, und gleicht dem entsprechenden Chlorid in der Form. Es zeigt lange farblose Prismen, welche längere Zeit der Luft ausgesetzt, grün werden.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden:		Berechnet
	I.	II.	für $4NH_4Br.Cu_2Br_2$:
Ammonium	10.24 %	10.24 %	10.61 %
Kupfer	18.81 „	18.47 „	18.68 „
Brom	70.93 „	70.60 „	70.71 „
	99.98 %	99.31 %	100.00 %

Das andere Bromid $2NH_4Br.Cu_2Br_2.H_2O$ bildet sich bei Anwendung gröfserer Mengen von Kupferbromid. Es erscheint in glänzenden farblosen Rhomboedern, oft 15 mm zu 9 mm grofs, und ist luftbeständiger als das erste Bromid.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden:		Berechnet
	I.	II.	für $2NH_4Br.Cu_2Br_2.H_2O$:
Ammonium	6.88 %	6.90 %	7.19 %
Kupfer	25.61 „	25.20 „	25.32 „
Brom	63.76 „	64.08 „	63.90 „
Wasser	3.75 „	3.82 „	3.59 „

Jodid, $2NH_4J.Cu_2J_2$.

Bei Anwendung der verschiedensten Mengenverhältnisse konnte aus jodwasserstoffsaurer Lösung nur dies eine Doppeljodid erhalten werden. Dies stimmt überein mit den Beobachtungen, welche in unserem Laboratorium beim Studium verschiedener anderer Reihen von Doppelsalzen gemacht wurden. Es zeigt sich immer, dafs die Zahl der möglichen Doppelsalze von den Chloriden zu den Jodiden abnehmen.

Die Analyse zweier verschiedener Proben ergab folgende Resultate:

	Gefunden:		Berechnet
	I.	II.	für $2NH_4J.Cu_2J_2$:
Ammonium	5.84 %	5.95 %	5.36 %
Kupfer	18.75 „	—	18.90 „
Jod	75.01 „	75.55 „	75.74 „
	99.60 %		100.00 %

Zusammenfassung. Die in vorstehender Untersuchung erhaltenen Doppelsalze sind folgende:

Typus 2:1	Typus 1:1	Typus 2:3
$4NH_4Cl.Cu_2Cl_2$	—	$4NH_4Cl.3Cu_2Cl_2$
$4NH_4Br.Cu_2Br_2$	$2NH_4Br.Cu_2Br_2.H_2O$	—
—	$2NH_4I.Cu_2I_2$	—

Die beiden Bromide sind neue Salze, während die betreffende Formel ohne Wassergehalt schon SAGLIER's Jodid zukommt. DEHERAIN's Salz $NH_4Cl.Cu_2Cl_2$ existiert wahrscheinlich nicht.

Wir hatten beabsichtigt, Ammoniumcuprodoppelsalze von anderem Typus darzustellen, entsprechend den Cäsiumcuprodoppelsalzen, welche der eine von uns[1] beschrieb. Doch scheint zwischen beiden Reihen keine Beziehung zu sein. Die dort ausgesprochene Anschauung, dafs die Formel $4NH_4Cl.3Cu_2Cl_2$ wegen ihrer Komplexität und weil ihre Abweichung vom Typus 1:2 nur gering ist, als etwas zweifelhaft anzusehen war, ist durch die vorliegende Untersuchung nicht gerechtfertigt worden.

[1] *Diese Zeitschr.* **3**, 306.

Sheffield Scientific School, New Haven, Conn., Juni 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 2. Juli 1895.

Untersuchungen über die Bedingungen, unter denen das Wasserstoffsuperoxyd sich zersetzt.

Von

W. Spring.

Vorläufige Mitteilung.[1]

Seit der Entdeckung des Wasserstoffsuperoxyds durch Thénard (1818) weiſs man, daſs eine Lösung dieser Substanz nicht unbegrenzt lange aufbewahrt werden kann. Sie zersetzt sich um so schneller, je höher die Temperatur ist; auch das Licht scheint dabei eine Rolle zu spielen.

Bedeuten diese beiden physikalischen Agentien eine unmittelbare oder eine indirekte Veranlassung zu der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Wasser und Sauerstoff? Diese Frage scheint erst kürzlich entschieden worden zu sein. Mehrere Chemiker hatten bereits festgestellt, daſs eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, die vollkommen frei war von festen Bestandteilen, eine Temperaturerhöhung viel besser vertragen kann; da zeigte R. Wolffenstein,[2] daſs man dieselbe sogar einer Destillation unter vermindertem Druck bei ungefähr 80° unterwerfen kann, so daſs es möglich ist, dieselbe fast vollkommen wasserfrei zu machen, ohne eine merkliche Menge davon zu zerstören.

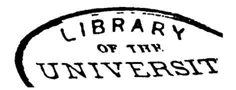
Es folgt notwendig aus dieser Beobachtung, daſs, wenigstens unter 80°, die Temperatur keine direkte Wirkung hat im Vergleich mit der Lebhaftigkeit der Zersetzung, wie sie unter gewöhnlichen Umständen beobachtet wird. Die Wärme begünstigt, wie es scheint, die Vollendung eines Vorgangs, dessen Ursache anderswo zu suchen ist, wie sie ja die Verseifung beschleunigt, ohne sie zu verursachen.

Man weiſs, daſs auſser eigentlich chemischen Ursachen der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, wie die ihm eigenen Oxydations- und Reduktionserscheinungen, die leicht zu begreifen sind, auch andere, weniger gut erklärte existieren, die man als kataly-

---

[1] Ins Deutsche übertragen von O. Unger.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 3307.



tische Ursachen ansprechen mufste. Unter ihrem Einflufs zerfällt das Wasserstoffsuperoxyd, ohne dafs es möglich ist, eine chemische Veränderung der Körper festzustellen, deren Anwesenheit den Zerfall bewirkt. So zersetzen gewisse nicht direkt oxydierbare Metalle, wie Platin und Gold das Wasserstoffsuperoxyd, dann gewisse pulverige Körper, die Superoxyde von Mangan oder Blei und die Holzkohle. Aufserdem bringen die löslichen Alkalien die nämliche Wirkung hervor, ohne selbst eine sichtbare Änderung zu erfahren, während die Säurelösungen diese Zersetzung verlangsamen.

Dafs eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd um so beständiger ist, je weniger feste Substanz sie enthält, begreift sich leicht, und man sieht ein, dafs eine absolut reine und womöglich vor jeder Berührung mit festen Körpern geschützte Substanz sich im Maximum der Beständigkeit befinden mufs.

Die Erklärung dieser katalytischen Erscheinungen ist von vielen Chemikern versucht worden. Nichtsdestoweniger findet man nur eine einzige annehmbare Auslegung, die aufserdem nicht überall anwendbar ist.[1] Sie umfafst lediglich die Fälle, wo die katalytische Substanz oxydierbar ist, oder besser noch, wo sie fähig ist, nacheinander mehrere Oxydationsstufen zu bilden. Sie löst die Frage, indem sie einen Kreislauf von Reaktionen annimmt, der die katalytische Substanz stets in ihren ursprünglichen Zustand zurückbringt. Zum Beispiel erklärt SCHÖNE die Wirkung des Jodkaliums folgendermafsen:

1) $2KJ + 2H_2O = 2KOH + 2HJ$
2) $2KOH + H_2O_2 = K_2O_2 + 2H_2O$
3) $2HJ + H_2O_2 = J_2 + 2H_2O$
4) $J_2 + K_2O_2 = 2KJ + O_2$ etc.

Die gröfsere Beständigkeit des Wasserstoffsuperoxyds bei Gegenwart von Säuren würde darauf zurückzuführen sein, dafs diese die basischen Hydrate neutralisieren, sobald sie sich bilden, und nicht, wie man gesagt hat, weil die Säuren eine Verbindung mit Wasserstoffsuperoxyd eingehen.

Indessen lassen neuere Untersuchungen von G. TAMMAN[1] einen Zweifel an der Theorie SCHÖNE's aufkommen. Nach TAMMAN stände die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in keiner einfachen Beziehung zu der Menge des Alkalis. In Glasgefäfsen, welche die

---

[1] Siehe: EM. SCHÖNE, *Ann. Chem. Pharm.* **192**, 257.

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1889) **4**, 441—443.

nämliche Menge Reagentien (KOH, NaOH, aq) enthielten, spielten sich in gleichen Zeiträumen Zersetzungen ab, deren Geschwindigkeit sich von der Einheit bis zum Zehnfachen und darüber hinaus änderte. TAMMAN schlofs aus seinen Versuchen, dafs die unmittelbare Ursache des Zerfalls von Wasserstoffsuperoxyd nicht im löslichen Alkali, sondern vielmehr in dem jeweiligen Zustand der Oberfläche des Glases der angewandten Gefäfse zu suchen ist. Es wäre also mit den Alkalien, wie mit der Temperatur oder selbst mit dem Licht: die Alkalien würden die Zersetzung begünstigen, aber nicht hervorbringen.

Kurz, abgesehen von den Fällen, wo augenscheinlich Oxydation oder Reduktion der mit Wasserstoffsuperoxyd reagierenden Körper stattfindet und die sich durch die folgenden typischen Reaktionen darstellen lassen:

$$SO_2 + H_2O_2 = H_2SO_4, \text{ und}$$
$$Ag_2O + H_2O_2 = Ag_2 + H_2O + O_2 \text{ —}$$

sind unsere Kenntnisse über die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds nicht viel vollständiger wie zu Zeiten THÉNARD's.

Diese Bemerkung hat mich veranlafst, einige Versuche über die physikalischen Ursachen zu machen, die bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in Betracht kommen. Meine Arbeit ist nicht beendet, da jedoch die Handhabung dieses unbeständigen Körpers während der heifsen Sommermonate sich selbst verbietet, glaubte ich ganz kurz die bis jetzt erzielten Resultate bekannt geben zu können, indem ich mir deren Vervollständigung während des kommenden Winters vorbehalte.

Richtung der neuen Untersuchungen.

Zusammen mit M. LUCION [1] habe ich gezeigt, dafs der in einer Salzlösung durch die Konzentration entstehende osmotische Druck imstande ist, durch Wasserentzug auf gewisse Körper, die Wasser abspalten können, zersetzend einzuwirken. Von einer Flüssigkeit mit osmotischem Druck kann angenommen werden, dafs sie die Wasserbildung erleichtert; in Berührung mit ihr ist das chemische Gleichgewicht eines Systems, das Wasser bilden kann, ebensowenig möglich, als in einer Umgebung, wo die wirklich aktive Masse des Wassers zu schwach ist, um der Reaktion, bei welcher Wasser gebildet wird, Einhalt zu thun.

---

[1] *Diese Zeitschr.* 2, 195.

Man kann sich also fragen, ob Wasserstoffsuperoxyd, dessen Haltbarkeit verständlich wird und wohl thatsächlich eintritt, wenn es nicht mit einem fremden Körper in Berührung ist, nicht dem osmotischen Druck gegenüber empfindlich ist. Das mufste das Experiment beantworten: der erste Punkt, den ich festzustellen bemüht war.

Die zweite Frage war folgende: Ich habe in einer jüngeren Arbeit[1] nachgewiesen, dafs die Oberflächenspannung des Wasserstoffsuperoxyds wesentlich von der des Wassers verschieden ist; sie ist von letzterer ungefähr die Hälfte. Diese Differenz mufs sich auch geltend machen, aber natürlich mit einem anderen Wert, wenn Wasser oder Wasserstoffsuperoxyd sich in Berührung mit einem festen Körper befinden. Das Bestreben, den festen Körper zu benetzen, mufs beim Wasser viel gröfser sein, und man darf sich fragen, ob nicht in diesem Bestreben eine Ursache der Wasserbildung auf Kosten des Wasserstoffsuperoxyds liegt, ganz wie man begreift, dafs der osmotische Druck ein chemisches Gleichgewicht stören kann?

Wenn der feste Körper so geformt ist, dafs er starke Krümmungen oder Spitzen zeigt, in einem Wort, wenn er geriffelt oder fein gepulvert ist, wird er bekanntermafsen dem der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds entstammenden Sauerstoffgas eine leichte Ausscheidung gestatten, und die Entfernung dieses Körpers wird notwendigerweise der Vollendung des chemischen Vorgangs günstig sein.

Vielleicht wird man einwenden, dafs die hier angeführten Ursachen sehr schwach sind und nur Neigungen und nichts weiter darstellen. Zu bemerken ist jedoch, dafs man schon Fälle kennt, in denen der Sinn einer Reaktion eher durch eine Neigung bestimmt wird, als durch eine fafsbare Ursache. So wird das Wasserstoffsuperoxyd selbst in seinen bald oxydierenden, bald reduzierenden Wirkungen eben durch Neigung bestimmt. In saurer Lösung reduziert Wasserstoffsuperoxyd die höheren Oxyde von Blei und Mangan, um sie in Basen überzuführen, die von der Säure abgesättigt werden; in alkalischer Lösung oxydiert es die basischen Oxyde von Blei und Mangan, um sie mehr zu acidifizieren, wie es das Alkali verlangt. Das hat Lenssen zu dem Ausspruch gebracht, dafs Wasserstoffsuperoxyd ein „alkalipathisches“ Oxydationsmittel und ein „acidipathisches“ Reduktionsmittel sei.

Die Unmöglichkeit, die Erscheinungen der Zersetzung des

---

[1] *Diese Zeitschr.* S. 424.

Wasserstoffsuperoxyds einzig durch die Wirkung chemischer Agentien zu erklären, ist schon von Anfang an erkannt worden. THÉNARD hat sie der Elektrizität zugeschrieben, ohne zu einer befriedigenden Erklärung zu kommen.[1] BAILEY[2] setzt neben die chemische Katalyse eine physikalische Wirkung, die auf der Oberfläche der chemisch indifferenten Körper ihren Sitz hat, aber auch er erklärt sich nicht. Neuerdings nimmt LIVEING[3] an, daſs bei der Berührung zweier Körper eine Neigung zur Bildung einer chemischen Verbindung auftritt, wenn diese eine Verminderung der Oberflächenspannung zur Folge haben muſs. Diese Anschauungsweise ist dem entgegen, was man heute weiſs über die Oberflächenspannung des Wasserstoffsuperoxyds, denn, da diese schwächer ist als die des Wassers, so begreift man bei den Anschauungen von LIVEING nicht mehr die Verminderung seiner Beständigkeit bei Berührung mit Metallen.

Aus alledem folgt, daſs wir wohl des Experiments zur Vervollständigung unserer Kenntnisse bedürfen. Ich gehe also zu dem Bericht über die von mir beobachteten Thatsachen über; indes, ich wiederhole nochmals, die vorliegende Arbeit soll nur als Orientierungsstudie angesehen werden, die noch einer Ergänzung durch weitere Versuche harrt.

Neue Untersuchungen.

Diese Untersuchungen lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

1. Diejenigen, welche sich direkt auf die Oberflächenspannung beziehen.

2. Die, welche die Wirkung des osmotischen Druckes beweisen; sie sind nicht einwandfrei, jedenfalls von chemischen Reaktionen mehr oder weniger kompliziert.

Das Wasserstoffsuperoxyd, das mir gedient hat, ist dasjenige, das ich für die bereits veröffentlichte Untersuchung seiner physikalischen Eigenschaften durch Destillation gereinigt habe. Ich komme also nicht auf die Darstellung dieser Verbindung zurück, aber ich bemerke, daſs ich einen Teil des Präparates, den ich behufs besserer Erhaltung mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert hatte, von der Säure durch Behandlung mit frisch gefälltem und gewaschenem Silberkarbonat befreit habe. Der Verlust an Wasserstoffsuperoxyd war gering.

---

[1] *Ann. Chim. Phys.* **9**, 98.
[2] *Phil. Mag.* [5] **7**, 126.
[3] *Beiblätter* **12**, 171.

Erste Versuchsreihe.

Ich habe die Innenfläche einer Platinschale mit Leder poliert, so dafs ein Spiegel entstand, der nicht den geringsten Kritzer mehr aufwies. Nach der Entfettung des Metalls durch sorgfältiges Waschen mit Alkohol und Äther habe ich in die Schale eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd gegossen, die 38 $^0/_0$ enthielt und zur Verjagung von gelösten Gasen dem Vakuum ausgesetzt worden war. Es trat nicht die kleinste Gasblase auf.

Ich habe hierauf die Schale und ihren Inhalt auf dem Wasserbad erhitzt bis gegen 60°, ohne dafs sich eine Zersetzung bemerkbar machte. Bei einer höheren Temperatur trat jedesmal eine Entbindung von kleinen Gasblasen auf.

Dieser Versuch zeigt, dafs unter 60° das Platin — entgegen der allgemeinen Ansicht — an sich keine Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd besitzt.

2. Mit Hilfe einer Nadel habe ich die Innenfläche der Schale leicht, kaum sichtbar geritzt und wieder eine Wasserstoffsuperoxydlösung hineingegossen. Bei Zimmertemperatur (12°) erschienen einige wenige Gasblasen an der Stelle der Kritzer, aber mit Erhöhung der Temperatur wurden die Kritzer der Ausgangspunkt einer beständigen Gasentbindung.

Das zeigt klar, dafs die Ursache der durch das Platin bewirkten Katalyse in dem Zustand der Oberfläche des Metalls ihren Sitz hat, und nicht in dessen chemischer Natur. Die Zersetzung ist nur dann stetig, wenn der Sauerstoff durch die Krümmung der Flüssigkeit an den Kritzern des Metalls einen Ausgang findet.

3. Eine 70 $^0/_0$ige Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, diesmal in einem Glasgefäfs, wurde in Bewegung gehalten, indem man mit Hilfe eines Rohres einen Strom von Druckluft einblies, und zwar in den aufeinanderfolgenden Versuchen durch immer engere Glasröhren. Man beobachtet, dafs sich die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds viel langsamer vollzieht, wenn die Luftblasen grofs sind. Ist die Einleitungsröhre kapillar, dann trübt sich die ganze Lösung bald, und die Entbindung von Sauerstoff ist reichlicher.

Es folgt daraus, dafs die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch eine derartige Bewegung der Substanz, dafs sich freie Oberflächen von geringem Radius bilden, bewirkt wird.

Ist die Krümmung dieser Oberflächen die unmittelbare Ursache der Zersetzung, oder begünstigt sie nur die letztere, indem sie den Weggang des gebildeten Gases erleichtert? Dieser Punkt be-

darf noch der Aufhellung. Da die unter Nr. 3 bekannt gegebenen Thatsachen noch einer anderweitigen Kontrolle unterzogen werden, werde ich hier die Resultate der Titration der Flüssigkeiten nicht wiedergeben.

4. Die berichteten Thatsachen suchen zu beweisen, dafs die Spannung, die bei der Berührung des Wasserstoffsuperoxyds mit Platin, oder mit dessen freier Oberfläche auftritt, eine zersetzende Wirkung ausübt. Man könnte sagen, dafs Wasserstoffsuperoxyd, wenn es gezwungen wird, sich nach einem dem Wasser eigenen Radius zu krümmen, Wasser und infolge dessen Sauerstoff bilden wird, um eben neuen physikalischen Bedingungen zu genügen. Ist es so, dann mufs die von der Gegenwart des Alkalis herrührende Beschleunigung der Zersetzung, oder die von den Säuren bewirkte Verzögerung derselben, in gleicher Weise ihren Ursprung in einer Änderung der Oberflächenspannung haben. Um diesen Schlufs zu prüfen, habe ich die Oberflächenspannung einer alkalischen und einer sauren Lösung vergleichsweise gemessen. Ich bereitete eine Lösung A von Chlorwasserstoff, in 100 cm 9.89 g Säure enthaltend; dieselbe hatte das spez. Gewicht 1.045 bei 23°; dann eine Lösung B von Kaliumhydroxyd von gleichem spez. Gewicht, und mafs ihre Steighöhe in der nämlichen Kapillare bei der nämlichen Temperatur. Als Mittel aus drei Beobachtungsreihen fand ich:

für A 0.03726 m
für B 0.03860 m.

Die Vergleichung dieser Zahlen giebt uns unmittelbar den relativen Wert der Oberflächenspannung, da alle anderen Bedingungen gleich sind. Man findet

$$\frac{0.03726}{0.03860} = 0.9653$$

d. h. die Oberflächenspannung der sauren Lösung ist um 3.47 % kleiner als die der alkalischen Lösung von gleichem spez. Gewicht. In Bezug auf die Spannung besteht also ein kleinerer physikalischer Unterschied zwischen einer sauren Lösung und einer Wasserstoffsuperoxydlösung, kurz, der physikalische Faktor der Katalyse wird weniger grofs sein. Es ist selbstverständlich, dafs die möglichen chemischen Reaktionen zwischen Alkali und Wasserstoffsuperoxyd, oder zwischen Säure und Wasserstoffsuperoxyd, sich ihrerseits zu dem bezeichneten physikalischen Faktor addieren werden.

Man weifs andererseits schon lange, dafs die Oberflächen-

spannung des Wassers um ein Beträchtliches vermindert wird durch kleine Mengen Alkohol oder Äther, deshalb geben diese Körper den Wasserstoffsuperoxydlösungen Beständigkeit; das versteht man jetzt leicht. Ich beabsichtige, diese Beobachtungen durch Ausdehnung auf die Salzlösungen etc. zu vervollständigen.

Zweite Versuchsreihe.

Ich habe die zersetzende Wirkung gemessen, die verschiedene Salz- und Säurelösungen unter variierten Konzentrationsbedingungen auf das Wasserstoffsuperoxyd ausüben.

Zu diesem Zweck überliefs ich in einem Thermostaten jedesmal 5 ccm einer Wasserstoffsuperoxydlösung mit 5 g der verschiedenen Lösungen während einer bestimmten Zeit sich selbst und titrierte dann das übrig gebliebene Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung mit Permanganat.

Um zu vergleichbaren Resultaten zu gelangen, war es absolut notwendig, zuerst Glasgefäfse auszuwählen, deren Oberflächenwirkung so viel als möglich die gleiche war. Ich habe also in Vorversuchen die Schnelligkeit der Zersetzung in Hartglasröhren gemessen, welche die nämliche Menge Wasserstoffsuperoxyd und Salz enthielten. Arbeitete ich genau bei gleicher Temperatur und in der gleichen Zeit, so mufsten die Resultate die nämlichen sein, wenn die Wirkung der Oberfläche des Glases dieselbe war. Unter 30 probierten Röhren fand ich 21, in denen die Zersetzung befriedigend genau gleich weit gegangen war. Ich sah mich somit im stande, *zu gleicher Zeit* 21 Lösungen zu vergleichen.

Die Salze und Säuren mufsten unter den Körpern gewählt werden, die *dafür gelten*, mit Wasserstoffsuperoxyd nicht in chemische Reaktion zu treten; die oxydabeln Körper und alle Schwermetallsalze waren also ausgeschlossen.

Ich bereitete äquimolekulare Lösungen, die auf ein Grammmolekül *trocknen* Salzes 38,5 Grammoleküle Wasser enthielten. Dieses Verhältnis wurde deshalb gewählt, weil es für das wenigst lösliche der von mir angewandten Salze, das Chlorbaryum, eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung darstellt (100 g $BaCl_2$ lösen sich in 333.27 g Wasser).

Man sieht, wenn alle Lösungen äquimolekular sind, entsprechen sie keineswegs dem Gesichtspunkt der Konzentration und stellen eine *ungleichförmige* Reihe dar, eine Vereinfachung liegt nur

darin, dafs im nämlichen Gewicht Lösung die gleiche Anzahl Moleküle enthalten ist.

Ein Versuch hatte mir gezeigt, dafs diese Lösungen Wasserstoffsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur mit äufserster Langsamkeit zerstören; ich arbeitete deshalb bei der konstanten Temperatur von 65°. Es ist auch zweckmäfsig, nicht mit einer zu stark konzentrierten Wasserstoffsuperoxydlösung zu arbeiten, wenn die Resultate nicht aufhören sollten, vergleichbar zu sein. Thatsächlich wird bei zu starken Lösungen die Reaktion mit gewissen Salzen so heftig, dafs die Zersetzungswärme des Wasserstoffsuperoxyds keine Zeit mehr hat, abzufliefsen, die Temperatur erhöht sich und man arbeitet nicht mehr unter gleichen physikalischen Bedingungen.

Die die Lösungen (5 g) enthaltenden Röhren wurden also mit 5 ccm einer 36.18%igen Lösung von Wasserstoffsuperoxyd beschickt. Sie wurden geschlossen durch einen Kork, der eine den Gasen Durchgang verstattende Kapillare trug, und zusammen während 5 Stunden in den Thermostaten gesetzt, mit Hilfe eines Trägers, der dieselben alle auf einmal zu handhaben erlaubte. Da die Titration der 21 Lösungen ca. 3 Stunden erfordert, wurde die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds nach fünfstündigem Verweilen bei 65° aufgehalten, indem man alle Röhren auf einmal in Eiswasser tauchte.

Bei 0° ist die Zersetzung selbst nach 3 Stunden unmerklich.

Nachstehend die erhaltenen Resultate (Mittel aus 3 Reihen):

No.	Lösungen	Gehalt an H_2O_2	Rückgang des Gehalts[1]	No.	Lösungen	Gehalt an H_2O_2	Rückgang des Gehalts[1]
1	HCl	6.34	29.84	12	$SrCl_2$	31.47	4.71
2	HNO_3	19.21	16.97	13	$BaCl_2$	32.29	3.89
3	H_2SO_4	33.21	2.97	14	$AlCl_3$	25.29	10.89
4	H_3PO_4	33.62	2.56	15	Li_2SO_4	32.75	3.43
5	LiCl	29.48	6.70	16	Na_2SO_4	32.45	3.73
6	NaCl	30.87	5.31	17	$MgSO_4$	31.22	4.96
7	KCl	31.07	5.11	18	KNO_3	32.90	3.28
8	RbCl	31.54	4.64	19	$NaNO_3$	32.97	3.21
9	CsCl	31.86	4.32	20	$NaCO_3$	—	36.18
10	$MgCl_2$	28.05	8.13	21	K_2CO_3	—	36.18
11	$CaCl_2$	32.29	3.26				

[1] Der ursprüngliche Gehalt war 36.18%. S. o

Diese Tabelle führt zu unerwarteten Schlüssen. Man sieht vor allem, dafs Salzsäure vom angewandten Gehalt dem Wasserstoffsuperoxyd keine Beständigkeit verleiht; im Gegenteil, sie gehört zu den zerstörendsten Substanzen. Auch Salpetersäure zerstört das Wasserstoffsuperoxyd rasch. Schwefelsäure und Phosphorsäure haben eine sichtlich gleiche konservierende Wirkung, aber diese unterscheidet sich fast gar nicht von der durch verschiedene Salze aus-ausgeübten. Man bemerkt, dafs Schwefelsäure und Phosphorsäure ohne reduzierende oder oxydierende Einwirkung auf Wasserstoffsuperoxyd sind, während bei Salzsäure oder Salpetersäure nicht der gleiche Fall vorliegt. Die erstere reagiert nach den Gleichungen:

(1) $2HCl + H_2O_2 = 2H_2O + Cl_2$

(2) $Cl_2 + H_2O_2 = 2HCl + O_2$,

ohne die geringste Spur einer Sauerstoffsäure des Chlors zu bilden. Ich versicherte mich dessen durch spezielle Versuche: Silbernitrat fällt alle Salzsäure als Chlorsilber, selbst wenn die Säure zur Zerstörung ihres fünffachen Gewichtes Wasserstoffsuperoxyd gedient hat.[1]

Die Salpetersäure wird vielleicht durch Wasserstoffsuperoxyd reduziert, jedoch habe ich in dieser Hinsicht noch keinen speziellen Versuch angestellt.

Wenn wir nun die Wirkung der Salzlösungen vergleichen, bemerken wir, dafs diese teils, wie die Säuren, eine relativ konservierende Wirkung ausüben, teils eine zersetzende. Letztere ist um so energischer, je schwächer die Basen sind, von denen die Salze sich ableiten, und je mehr die Säuren im stande sind, durch das Wasserstoffsuperoxyd oxydiert oder reduziert zu werden.

Lithium- und Natriumsulfat haben nur einen Gehaltsverlust von 3.43 resp. 3.73 bewirkt, Chlormagnesium andererseits bewirkt einen Rückgang von 8.13, Aluminiumchlorid einen solchen von 10.89, und die Karbonate von Natrium und Kalium haben alles zerstört.

Diese Thatsachen erbringen den Beweis, dafs Wasserstoffsuperoxyd keine neutrale Substanz ist, sondern den Salzen gegenüber zuerst eine saure Funktion versieht. Es spaltet dieselben vielmehr in Säuren und Basen, als das Wasser selbst, und zwar in

[1] Dieser Versuch wurde angestellt, um zu prüfen, ob Salzsäure und Wasserstoffsuperoxyd keine wasserstoffhaltige, explosive Verbindung bilde. Das ist nicht der Fall.

einem Maſse, das ebenso durch die gegenwärtigen Mengen wie durch die relative Beständigkeit der Basen und eigentlichen Säuren gegeben wird.

Die Wirkung der Salze auf Wasserstoffsuperoxyd erscheint also in einer Form, die man auf folgende Weise in groſsen Zügen skizzieren kann.

Die Salze, die durch das Wasserstoffsuperoxyd nicht gespalten (hydrolysiert) sind, üben in äquimolekularer Lösung einen kleinen und sichtlich gleichen zersetzenden Einfluſs aus (vergl. besonders die Sulfate und Nitrate); ein chemischer Vorgang scheint also keine hervorragende Rolle zu spielen. Die Zersetzung hat eine physikalische Ursache; vielleicht den osmotischen Druck, wofern dieser mehr von der Zahl der reagierenden Moleküle als vom Konzentrationsgrad der Lösung abhängt; vielleicht auch die Oberflächenspannung; das ist noch zu prüfen.

Wenn andererseits die Salze durch Wasserstoffsuperoxyd gespalten werden, dann reagieren die Base und die Säure, die dabei entstehen, getrennt auf Wasserstoffsuperoxyd. Die in einer gegebenen Zeit zersetzte Menge wird dann die Summe der Wirkung der Säure und der Wirkung der Base darstellen.

Ich habe die saure Funktion des Wasserstoffsuperoxyds durch folgende Versuche geprüft:

1. Wenn man eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd in eine Alkalikarbonatlösung allmählich eingieſst, besteht das entweichende Gas aus reinem Sauerstoff; macht man es aber umgekehrt, d. h. hält man Wasserstoffsuperoxyd im Überschuſs, indem man die Karbonatlösung in diese eingieſst, dann giebt das entweichende Gas mit Barytwasser einen reichlichen Niederschlag von Baryumkarbonat. Man kann auf diesem Wege das Alkalikarbonat schlieſslich fast quantitativ in Kohlensäure und Alkalioxydhydrat (oder Superoxydhydrat?) zerlegen, welches letztere mit Wasserstoffsuperoxyd weiter reagiert und dasselbe zerstört. Kurz, die Kohlensäure wird durch Wasserstoffsuperoxyd frei gemacht.

2. Wenn man zu einer verdünnten — nicht basischen — Eisenchloridlösung, deren Farbe hellgelb ist, eine Wasserstoffsuperoxydlösung giebt, sieht man die Farbe bald dunkler werden und die braune Nüance des basischen Chlorids oder des colloidalen Eisenhydroxydes annehmen, dann beginnt die Sauerstoffentbindung und wächst, wenn die Temperatur steigt. Also auch hier tritt eine Ergänzung der schon durch das Wasser hervorgerufenen Hydrolyse

auf, es wird ein Teil der Salzsäure frei, dessen Gröſse ohne Zweifel in Beziehung steht zu der aktiven Masse des Wasserstoffsuperoxyds. Dieser Punkt läſst sich direkt beweisen. Wenn Eisenchlorid überhaupt durch das sich bildende Hydrat reagiert (das vielleicht in colloidalem Zustande gelöst bleibt), kann die Geschwindigkeit der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds nicht einfach proportional der Masse des Wasserstoffsuperoxyds sein, sie muſs sich beträchtlich verlangsamen, wenn jenes zu schwach ist, um die frei gewordene Salzsäure an der Reaktion mit dem gebildeten Hydroxyd zu hindern, und wenn der colloidale Zustand zu existieren aufhört.

Deshalb fügte ich zu 18 ccm einer Wasserstoffsuperoxydlösung 10 Tropfen einer 234 g $FeCl_3$ in 1000 g Wasser enthaltenden Lösung und bestimmte die Änderung des Titers von 15 zu 15 Minuten bei Zimmertemperatur (22°).

Hier folgen die erhaltenen Zahlen:

Zeit in Minuten	Gehalt an H_2O_2	Unterschiede oder Zersetzungsgeschwindigkeit
0	35.10	
15	30 25	4.85
30	26.26	3.99
45	22.94	3.32
60	20.18	2.76
75	17.98	2.20
90	16.15	1.83
105	14.66	1.49

Das Resultat wird klar, wenn man diese Zahlen graphisch darstellt. Es genügt, auf einer Horizontalen von der Länge 35.10 Punkte aufzutragen, die vom Anfangspunkt um die Längen 30.25, 26.26 etc. abstehen, und welche die aufeinanderfolgenden Titer des Wasserstoffsuperoxyds darstellen, dann errichtet man auf jedem dieser Punkte eine Senkrechte, die den korrespondierenden Unterschieden (oder Geschwindigkeiten) gleich gemacht wird.

Man erhält so eine Linie, die zuerst gerade läuft; dies beweist, daſs die Gehaltsunterschiede, d. h. die die in gleichen Zeiträumen zersetzten Mengen Wasserstoffsuperoxyd der noch unzersetzten Menge Wasserstoffsuperoxyd proportional sind. Aber diese Linie, die notwendig durch den Punkt der Achse gehen sollte, wo das Wasserstoffsuperoxyd = 0 wäre, schneidet die Achse in einem Punkt, der vom Anfang um 28.50 und nicht um 35.10 absteht. Hier, bei 28.50 kann also die Reaktion als aufgehalten betrachtet werden.

un giebt uns 35.10 — 28.5 = 6.60 die relative Masse des Wasser- offsuperoxyds, welche durch die angewandte Menge Eisenchlorid ur noch mit aufserordentlicher Langsamkeit zerstört wird. Kurz, ieser Versuch beweist, dafs die Zersetzungsgeschwindigkeit einer Vasserstoffsuperoxydlösung durch Eisenchlorid der in Reaktion etenden Menge Wasserstoffsuperoxyd nicht bis zum Ende proortional ist. Kurz, nicht das Salz selbst reagiert, sondern die rodukte seiner chemischen Reaktion mit dem Wasserstoffsuperoxyd.

Die Frage, was vorgeht, wenn Wasserstoffsuperoxyd mit einem alz reagiert unter Freimachung seiner Säure, kann zur Zeit noch icht entschieden werden.

Ergänzende Untersuchungen sind um so nötiger, als das Prolem die Zusammensetzung der Lösungen selbst berührt.

In der That, wenn ein Salz in seiner Lösung wirklich ioniiert ist, ist es nicht unmöglich, dafs die Ionen mit Wasserstoffuperoxyd reagieren. Man hätte dann einen Vorgang, der sehr erschieden wäre von dem Fall, wo das Salz seine ursprüngliche truktur bewahren würde.

Wenn wir z. B. die Ionisation von Chlorkalium annehmen, önnen wir schreiben:

$$2KCl = 2K + 2Cl,$$

ann

$$2K + H_2O_2 = 2KOH$$

nd

$$2Cl + H_2O_2 = 2HCl + O_2;$$

ährend man im anderen Fall hätte:

$$2KCl + 2H_2O_2 = 2KO.OH + 2HCl$$

nd

$$2KO.OH + 2HCl = 2KCl + H_2O + O_2.$$

Man sieht sofort, dafs im Fall der Ionisation keine unmittelbare Bildung eines Superoxydhydrates statthat; dieses würde sich dann urch die fernere Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds bilden. m anderen Fall dagegen wäre das Auftreten von Sauerstoff das Resultat einer sekundären Reaktion.

Wir haben gesehen, dafs der Zerstörung des Wasserstoffsuperxyds durch gewisse Salze die Zersetzung des letzteren voranging. Um diesen Punkt zu kontrollieren, habe ich eine Wasserstoffsuperxydlösung der Einwirkung von zunehmend gröfseren Salzmengen nterworfen und die Abnahme des Gehaltes an Wasserstoffsuperoxyd

wie früher notiert. Diese Abnahme belehrt uns über die der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds voraufgehenden chemischen Vorgänge. Wenn der Zerfall eines Salzes in seine Bestandteile bei jeder Konzentration vollständig wäre, müfste die Abnahme des Titers proportional dem Salzgehalt variieren (Gesetz der Massenwirkung), falls die anderen Bedingungen dieselben blieben, aber da dieser Zerfall weniger vollständig ist, wenn die Masse des Salzes die Masse des Wasserstoffsuperoxyds weit übertrifft, steht eine Verlangsamung der Zersetzung zu erwarten, wenn die Konzentration des Salzes gröfser ist, bis die physikalischen Ursachen (Oberflächenspannung, osmotischer Druck) neben der Konzentration vorwiegend werden. Dieses ganze Verhalten wird um so schärfer hervortreten, je zersetzlicher das in die Reaktion eingehende Salz sein wird.

Ich habe diese Punkte bis jetzt an vier verschiedenen Salzen nachgewiesen, die Lösungen jedes Salzes verhielten sich wie 1:2:4:8.

Nachstehend die Resultate:

Salze	100 ccm enthalten g	Titer des H_2O_2 nach 8 Stdn.	Abnahme des Titers[1]
$NaNO_3$	8.00	31.57	5.43
„	16.00	31.22	5.78
„	32.00	30.69	6.31
„	64.00	28.72	8.28
KNO_3	4.00	31.83	5.17
„	8.00	31.56	5.44
„	16.00	31.17	5.83
„	32.00	31.83	5.17
$CaCl_2$	2.63	32.70	4.30
„	5.25	30.95	6.05
„	10.50	27.18	9.82
„	21.00	14.91	22.09
$SrCl_2$	3.75	33.80	3.20
„	7.50	33.45	3.55
„	15.00	32.22	4.70
„	30.00	28.45	8.55

Man bemerkt unmittelbar, dafs zwischen den Zahlen der dritten und vierten Kolumne kein Verhältnis besteht. Wenn die Konzentration vom einfachen zum doppelten steigt, folgt die zerstörende

[1] Der ursprüngliche Titer der Lösung betrug 37.00.

Wirkung nicht in gleichem Verhältnis. Für die weniger löslichen Salze (Natrium- und Kaliumnitrat) ist sie beträchtlich geringer als für Chlorcalcium. Endlich erhöht sich für jedes dieser Salze die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds beträchtlich, sobald die Konzentration einen gewissen Wert überschritten hat. Trotz ihrer Lücken erlauben diese Beobachtungen zu erkennen, dafs die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds das Resultat von chemischen und physikalischen Faktoren ist, die beide je nach den Bedingungen der Temperatur und der aktiven Masse der Reagentien ins Spiel treten. Den von mir in Aussicht gestellten Versuchen fällt die Aufgabe zu, jedem dieser Faktoren seinen Teil zuzuweisen.

Schlüsse.

Die vorläufigen Untersuchungen lassen erkennen: 1. dafs die Katalyse des Wasserstoffsuperoxyds, ohne chemische Einwirkung, ein Kontakt mit anderen Substanzen, vor sich geht, wenn der Wasserbildung günstige physikalische Bedingungen erfüllt sind. Diese Bedingungen finden ihren Ausdruck in den Änderungen der Spannung bei der Berührung der Körper, oder in dem osmotischen Druck. Man könnte das so formulieren: jede sich besser mit Wasser als mit Wasserstoffsuperoxyd netzende oder tränkende Substanz vermag das letztere in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen. Wenn infolge der Krümmung, welche die Substanz an gewissen Punkten nehmen mufs, die Änderungen der Spannung, die daraus folgen, die Entbindung von Sauerstoff begünstigen, oder wenn letztere durch Temperaturerhöhung erleichtert wird, dann wird sich die Zersetzung vollziehen.

Diese Zersetzungserscheinungen sind ohne Zweifel denen ähnlich, die man beobachtet, wenn eine kapillare Quecksilberoberfläche mit angesäuertem Wasser in Berührung steht. Solange die Oberfläche in Ruhe ist, tritt keine chemische Reaktion ein zwischen dem Wasser und dem Quecksilber; aber sobald sie sich vergröfsern will, erleidet sie eine Oxydation; in dem entgegengesetzten Fall tritt eine Reduktion des gebildeten Oxydes ein. Diese Erscheinungen sind auf elektrische Vorgänge zurückgeführt worden. Aber es ist ebenso wahrscheinlich, dafs da die Elektrizität infolge einer Änderung der Spannung des Quecksilbers auftritt.

2. Eine Lösung von Wasserstoffsuperoxyd, die Salze enthält, ist der Schauplatz einer um so lebhafteren Zersetzung, je höher die Temperatur ist. Die Salze haben nicht jedesmal für sich eine

spezifische Wirkung, denn die einen hydrolysieren sich unter der Einwirkung einer Wasserstoffsuperoxydlösung weit mehr als unter der Einwirkung des Wassers, während die anderen unangegriffen zu bleiben scheinen, oder wenigstens nur eine kaum merkliche Hydrolyse aufweisen. Diese letzteren bilden in vollkommener Lösung ein Mittel, in dem ein osmotischer Druck herrscht, mit anderen Worten, ein Mittel, das sich durch Anziehung von Wasser zu vergröfsern strebt. Wenn dieses Mittel an Stelle von Wasser eine genügend zersetzliche Substanz, die Wasser zu liefern vermag, aufnimmt, kann es passieren, dafs diese Substanz zersetzt wird, sich unter dem Einflufs des osmotischen Drucks nicht mehr im Gleichgewicht befindet. Dann wird die Geschwindigkeit der Zersetzung für äquimolekulare Lösungen dieselbe sein, und unabhängig von der speziellen Natur der Salze. Das ist sichtlich bewiesen. Es ist gewifs, dafs die der kapillaren Tension entstammenden Wirkungen sich gemeinschaftlich mit den vorigen bethätigen werden, so dafs man nur dann eine vollkommen gleiche Wirkung wird nachweisen können, wenn die äquimolekularen Lösungen auch die nämlichen Änderungen in ihrer Oberflächenspannung ergeben, eine Bedingung, die zu beweisen ist.

Wenn das Salz andererseits schwach genug ist, um sich in Base und Säure spalten zu lassen, dann werden neue Faktoren ins Spiel treten und die Erscheinung kompliziert machen. Die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds wird die Summe der Wirkung der Base und der der Säure darstellen. Für sich reagieren jedenfalls die oxydierbaren oder reduzierbaren Säuren wie in verdünnter Lösung zerstörend. Was die Basen betrifft, so ist zu unterscheiden zwischen denen, die echte Lösungen bilden, und denen, welche im Zustand von Pseudolösungen (sog. colloidaler Lösungen) verbleiben. Im ersten Fall ist ihre Wirkung relativ langsam; sie scheint rein chemischer Natur zu sein, indem das Alkali zuerst peroxydiert und dann in seinen ursprünglichen Zustand zurückgebracht wird. Es tritt ein Kreisprozefs auf, der nur mit der Erschöpfung des Wasserstoffsuperoxyds aufhört. Wenn die Lösung der Base colloidal ist, d. h. unvollständig, so verwirklicht sich dieser Kreis von Vorgängen noch ohne Zweifel, aber es ist aufserdem möglich, dafs die physikalischen Ursachen, die in den beim Kontakt mit der Colloidsubstanz auftretenden Spannungsänderungen wurzeln, ihrerseits in Wirksamkeit treten. Die, unter dem Einflufs von Schwermetallsalzen rascher verlaufende Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds wäre also in Vergleich zu ziehen mit der raschen Zersetzung bei

Gegenwart von Oxyden in flockiger Suspension, wie diese ihrerseits wieder der Wirkung fester pulverförmiger Körper gleich käme.

Ich schliefse, indem ich nochmals wiederhole, dafs die vorausgegangenen Betrachtungen nur einen vorläufigen Charakter tragen, und dafs sie ihre Bestätigung oder Entkräftung noch von ergänzenden Untersuchungen erwarten, die ich zu unternehmen beabsichtige, sobald die Umstände es gestatten.

Lüttich, Institut de chimie générale, 29. Juni 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. Juli 1895.

Über die Occlusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwarz.

Von

LUDWIG MOND, WILIAM RAMSAY und JOHN SHIELDS.[1]

I. Mitteilung.

(Vorgetragen vor der Royal Society in London am 13. Juni 1895.)

Einige Vorversuche über die Occlusion von Sauerstoff und Wasserstoff durch Platinschwamm und Platinfolie bestätigten im wesentlichen die Resultate GRAHAMS, dafs durch Platin in diesen kompakten Formen höchstens einige wenige Volumina der Gase absorbiert werden können.

Nachdem weiterhin die beste Darstellungsmethode für Platinschwarz ermittelt war, wurden einige Versuche angestellt, um festzustellen einerseits wie viel Wasser bei 100° getrocknetes Platinschwarz insgesamt zurückhalte, andererseits welche Menge hiervon bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum ausgetrieben werden können.

Es ergab sich hierbei, dafs Platinschwarz bei 100° im allgemeinen noch 0.5 % Wasser enthält, die im Vakuum erst bei cca. 400° ausgetrieben werden können, einer Temperatur, bei der Platinschwarz als solches nicht mehr beständig ist und mindestens teilweise schon in Platinschwamm übergeführt ist. Das Platinschwarz hat offenbar bei gegebenen Temperaturen einen konstanten Wassergehalt und bei 100° getrocknet eine Dichte von 19.4 oder in Anrechnung des bei dieser Temperatur noch vorhandenen Wasser von 21.5.

Die Bestimmung der von Platinschwarz bei verschiedenen Temperaturen abgegebenen Sauerstoffmengen ergab, dafs von dem Gesamtgehalt von ca. 100 Vol. beträchtliche Teile erst bei 300° im Vakuum zu entweichen beginnen, während die Hauptmenge bei 400° sich entwickelt und zur vollständigen Entfernung des Gases

[1] Nach dem von den Verfassern eingesandten Auszuge deutsch von A. ROSENHEIM-Berlin.

›tglut notwendig ist. Kleine Mengen Kohlensäure wurden haupt-chlich bei 100—200° in Freiheit gesetzt.

Bei der Bestimmung des von Platinschwarz occludierten Wasser-›ffs mufs man sorgfältig zwischen den Mengen unterscheiden, ɜ mit dem im Platinschwarz stets vorhandenen Sauerstoff Wasser den, und solchen, die vom Platin wirklich an und für sich ab-rbiert werden. Von ca. 310 Vol., die eine Volumeneinheit Platin-ıwarz insgesamt absorbiert, sind 200 Volumina als Wasser ge-nden und nur 110 wirklich vom Platin occludiert. Ein Teil von entweicht im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur, die ıuptmenge bei ca. 250—300°, das ganze aber erst bei Rotglut. e von Platin absorbierte Wasserstoffmenge wird sehr von etwaigen runreinigungen beeinflufst, die wie Fett oder andere Substanzen ı Oberfläche des Metalles bedecken.

Im Vakuum absorbiert Platinschwarz schon eine bestimmte nge Wasserstoff; steigert man den Druck auf 200—300 mm, so rden weitere Mengen aufgenommen. Ein weiteres Anwachsen ; Druckes ist dann jedoch fast ohne Einwirkung; bei 4.5 Atmo-ıären z. B. wird nur noch ein weiteres Volumen Wasserstoff aufge-ɔmmen. Bringt man dagegen ein mit Sauerstoff gesättigtes Platin-ıwarz in einer Sauerstoffatmosphäre unter denselben Druck so rden noch 8.5 Volumina Sauerstoff absorbiert.

Derselbe Unterschied tritt hervor, wenn man mit Wasserstoff ;ättigtes Platinschwarz in einer Wasserstoffatmosphäre und mit ıerstoff gesättigtes in einer Sauerstoffatmosphäre, beide unter an-ɔerndem Atmosphärendruck erhitzt. Aus ersteren wird bei Tem-·aturerhöhung sofort Wasserstoff ausgetrieben; letzteres dagegen ɑmt bis 360°, der Temperatur der gröfsten Absorptionsfähigkeit, tig Sauerstoff auf und giebt erst bei stärkerem Erhitzen wieder ɜ Gas ab.[1]

In Bezug auf die Arbeiten von Berliner und Berthelot er denselben Gegenstand, mufs hervorgehoben werden, dafs für ı Annahme von Verbindungen, wie $Pt_{30}H_3$ und $Pt_{30}H_2$, keine ge-genden Grundlagen vorhanden sind. Auch die von Berthelot d Favre bestimmte Verbindungswärme von Platin mit Wasser-

[1] Beiläufig wurde hierbei beobachtet, dafs Quecksilber sich bei 237° mit ɑerstoff zu verbinden beginnt, und dafs eine Mischung von Platinschwarz d Phosphorpentoxyd bei hoher Temperatur Sauerstoff absorbiert, wahrschein-h unter Bildung eines Phosphates oder Pyrophosphates.

stoff ist wertlos, insofern sie wohl gröfstenteils, wenn nicht ausschiefslich, die durch die Verbindung von Wasserstoff mit dem im Platinschwarz stets vorhandenen Sauerstoff zu Wasser entwickelte Wärme gemessen haben. Es mufs demuach erst bewiesen werden, ob die Absorption von Wasserstoff durch Platinschwamm wirklich von einer Wärmeentwickelung begleitet ist. Für die Entscheidung der Frage endlich, ob hier chemische Verbindungen, feste Lösungen oder Legierungen vorliegen, mufs erst noch ein möglichst vollständiges Beobachtungsmaterial gesammelt werden.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Juli 1895.

ier Doppelsalze des Cäsiumchlorids mit Chromtrichlorid und Uranylchlorid.

Von

H. L. Wells und B. B. Boltwood.[1]

Neumann[2] hat eine ausführliche Abhandlung über die Doppel-
lze des Chromtrichlorids mit verschiedenen anderen Metallchlori-
n veröffentlicht. Er erhielt violette Salze mit Ammonium, Kalium,
ıbidium, Beryllium und Magnesium, welche der allgemeinen Formel
[$Cl.CrCl_3.H_2O$ entsprachen. Mit Lithium, Natrium, Calcium, Stron-
m, Baryum, Zink und Cadmium konnte er keine Doppelsalze er-
lten. Cäsiumverbindungen wurden nicht untersucht. Die den
:umann'schen Salzen analogen Doppelfluoride $2NH_4F.CrF_3.H_2O$
d $2KF.CrF_3.H_2O$ werden von Wagner[3] angeführt, der auch die
rbindungen $4NaF.2CrF_3.H_2O$ und $3NH_4F.CrF_3$ beschreibt. Letztere
rbindung wurde auch von Petersen dargestellt.[4]

Es ist bekannt, dafs die Cäsiumdoppelverbindungen verhältnis-
ıfsig schwer löslich sind, und es war daher wahrscheinlich, die
n Neumann nicht untersuchten Cäsium-Chromdoppelchloride in
ınnigfaltigeren Formen zu erhalten, als die Doppelverbindungen
t anderen Metallen. Eine systematische Untersuchung ergab je-
ch nur eine, in Bezug auf den Krystallwassergehalt von den Neu-
nn'schen Formeln abweichende Verbindung.

Wir konnten zwei Salze erhalten. Das eine, $2CsCl.CrCl_3.H_2O$,
violett und entspricht vollkommen Neumann's Salzen. Es wurde
rgestellt durch Sättigen der die beiden Komponenten in verschie-
nen Mengenverhältnissen enthaltenden warmen wässerigen Lö-
ngen mit gasförmiger Salzsäure. Das andere Salz, $2CsCl.CrCl_3.4H_2O$,
grün und wurde aus kalten, wässerigen Lösungen durch Über-
ttigen mit Salzsäure oder Eindunsten über Schwefelsäure erhalten.

Das violette Salz bildet Aggregate sehr kleiner Krystalle von
hön rotvioletter Farbe. Es ist luftbeständig und verliert sein

---

[1] Ins Deutsche übertragen von Edmund Thiele, München.

[2] *Lieb. Ann.* **244**, 329.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **19**, 896.

[4] *Journ. pr. Chem.* [2] **9**, 52.

Wasser noch nicht bei 160°. In Wasser löst es sich langsam mit grüner Farbe; aus der Lösung krystallisiert nach dem Verdunsten bei gewöhnlicher Temperatur das grüne Salz. Die vier verschiedenen Proben wurden aus Lösungen erhalten, deren Gehalt an Cäsiumchlorid von 15—50 g, und an Chromichlorid von 50 g bis zu 10 g wechselte. Aus der warmen Lösung fällt gasförmige Salzsäure das Doppelsalz. Nach sorgfältigem Trocknen auf Fliefspapier und Schwefelsäure ergaben die Produkte bei der Analyse folgende Resultate:

	Gefunden:				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $2CsCl.CrCl_3.H_2O$:
Cäsium	50.31 %	49.72 %	49.64 %	— %	51.79 %
Chrom	10.44 „	10.53 „	10.68 „	10.70 „	10.15 „
Chlor	34.65 „	34.77 „	34.37 „	—	34.56 „
Wasser	4.11 „	5.12 „	—	—	3.50 „
	99.51 %	100.14 %			100.00 %

Das Salz $2CsCl.CrCl_3.4H_2O$ krystallisierte aus kalten konz. Lösungen in grünen, scheinbar monoklinen Krystallen. Es ist etwas hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser, und verliert seinen Wassergehalt nicht über Schwefelsäure. Bei 110° giebt es leicht 3 Mol. Wasser ab und geht in das violette Salz über. Die drei verschiedenen Proben wurden dargestellt: Probe I durch Verdunstenlassen einer Lösung von 50 g Cäsiumchlorid und 25 g Chromichlorid über Schwefelsäure, Probe II durch Lösen der violetten Salze und Eindunsten über Schwefelsäure, Probe III durch Abkühlen einer konz. Lösung von je 50 g der Chloride mit Eis und Übersättigen mit Salzsäure.

Die Analyse ergab:

	Gefunden:			Berechnet
	I.	II.	III.	für $2CsCl.CrCl_3.4H_2O$:
Cäsium	46.40 %	46.13 %	46.73 %	46.86 %
Chrom	9.80 „	9.53 „	10.79 „	9.19 „
Chlor	31.30 „	31.14 „	—	31.27 „
Wasser	—	—	—	12.68 „

Bei 110° betrug der Wasserverlust 9.90 %, berechnet für $3H_2O$ in $2CsCl.CrCl_3.4H_2O = 9.51$ %.

Der Farbenunterschied der beiden Salze ist von Interesse in Bezug auf die violetten und grünen Modifikationen der Chromsalze überhaupt, welche ja Gegenstand schon vieler Untersuchungen gewesen ist. Dieser Farbenübergang vollzieht sich durch Anlagerung oder Abgabe von Wasser. Es dürfte indessen diese Änderung im

Wassergehalt zugleich von einer fundamentalen Änderung der Molekularstruktur begleitet sein, da das violette, weniger Wasser enthaltende Salz schwerer löslich ist als das grüne Salz, mit dem es die Farbe der Lösung gemein hat. In der kalten grünen Lösung des Cäsiumdoppelsalzes wird nicht alles Chlor durch Silbernitrat gefällt, übereinstimmend mit dem Verhalten der grünen Chromichloridlösung.

Während das grüne Chromisulfat weniger Wasser enthalten soll[1] als die violette Modifikation, zeigen die Cäsiumdoppelsalze das umgekehrte Verhältnis. Auch ist es bemerkenswert, dafs unser violettes Salz in der Wärme, das grüne Salz in der Kälte entsteht, während sonst violette Chromsalzlösungen durch Erhitzen grün werden. Die von KRÜGER und später von VAN CLEEFF[2] aufgestellte Theorie, dafs die grüne Farbe der Chromisulfatlösung auf der Bildung basischer Salze und freier Säure oder saurer Salze beruht, dürfte bei den Cäsiumdoppelsalzen nicht anwendbar sein, denn sie krystallisieren aus mit Salzsäure gesättigten Lösungen, in denen basische Salze kaum denkbar sind. Wir glauben, dafs die Farbenunterschiede bei Chromsalzen und ihren Lösungen mehr als einer Ursache zuzuschreiben sind, vielleicht in gewissen Fällen der Bildung basischer Salze, dagegen in anderen der Verschiedenheit des Wassergehaltes in Verbindung mit einer Veränderung der Molekularstruktur.

Uranylchlorid und Cäsiumchlorid.

Eine Reihe sorgfältiger Versuche mit diesen beiden Salzen hat zur Darstellung nur einer Doppelverbindung geführt. Diese Verbindung, $2CsCl.UO_2Cl_2$, entspricht, abgesehen vom Wassergehalt, den schon früher beschriebenen Doppelsalzen:

$$2KCl.UO_2Cl_2.2H_2O$$
$$2KBr.UO_2Br_2.2H_2O$$
$$2NH_4Cl.UO_2Cl_2.2H_2O$$
$$2NH_4Br.UO_2Br_2.2H_2O,$$

während einige Doppelfluoride anderen Typus zeigen.

Das neue Doppelsalz bildet scheinbar rhombische, gelbe Krystalle, die gewöhnlich in Form kleiner Blättchen erscheinen. Die analysierten Proben wurden dargestellt: Probe I durch Einleiten von Salzsäure in eine gutgekühlte konz. Lösung von 10 g Cäsiumchlorid

---

[1] Vergl. VAN CLEEFF, *Journ. pr. Chem.* [2] **23**, 58.
[2] l. c.

und 50 g Uranylchlorid bis zur Krystallbildung, Probe II in gleicher Weise mit einer Lösung von 50 g Cäsiumchlorid und 10 g Uranylchlorid, Probe III und IV durch Verdunstenlassen der Lösungen von 50 g Cäsiumchlorid und 15 g Uranylchlorid, und Probe V durch Verdunstenlassen einer Lösung von 15 g Cäsiumchlorid und 50 g Uranylchlorid.

Die Analysen gaben folgendes Resultat:

	Gefunden:					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $2CsCl.UO_2Cl_2$:
Cs	39.43 %	39.63 %	40.07 %	— %	— %	39.15 %
UO_2	40.37 „	41.14 „	40.96 „	41.85 „	43.39 „	39.95 „
Cl	20.63 „	21.17 „	20.85 „	20.84 „	20.59 „	20.90 „

Das bei vorliegender Untersuchung benutzte Cäsiumchlorid stammte aus dem Cäsium- und Rubidiummaterial, welches Herr E. MERCK in Darmstadt unserem Laboratorium in liberaler Weise zur Verfügung gestellt hat, und wir möchten auch an dieser Stelle unseren aufrichtigen Dank aussprechen für diese liebenswürdige Unterstützung wissenschaftlicher Untersuchungen.

Sheffield Scientific School, New Haven, Conn., Juni 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1895.

Über ein Hydrat des Arsentrisulfids und seine Zersetzung durch Druck.

Von

W. Spring.[1]

An der Hand von Versuchen, die bereits vor fünfzehn Jahren ausgeführt wurden, stellte ich das Gesetz auf,[2] dafs die Materie bei einer bestimmten Temperatur den Zustand anzunehmen strebt, der dem Volum, welches man jene zu erfüllen zwingt, entspricht. Man erinnert sich, dafs ich durch die Einwirkung eines sehr starken Drucks gewisse Körper, z. B. Schwefel und Arsenik, in eine allotropische Modifikation überzuführen vermochte. Indem ich sodann Gemische verschiedener, einer chemischen Reaktion untereinander fähiger Körper zusammenprefste, erhielt ich ihre Verbindung; dies war namentlich der Fall, wenn das spezifische Volum des Reactionsproduktes kleiner war als die Summe der spezifischen Volume, welche die Komponenten im freien Zustand einnahmen.

Aus diesen Thatsachen schlufsfolgernd sollte man erwarten, dafs sich eine Zersetzung durch Druck nachweisen liefse bei zusammengesetzten Körpern die der umgekehrten Bedingung entsprechen, d. h. deren spezifisches Volum gröfser ist als die Summe der Volume ihrer Bestandteile.

Diesen Schlufs habe ich zusammen mit J. H. van't Hoff beim Cupricalciumacetat geprüft;[3] es hat sich herausgestellt, dafs dieses Doppelsalz sich thatsächlich in Kupferacetat, Calciumacetat und Wasser zersetzt, wenn man es bei 40° einem genügenden Druck unterwirft.

Dieses Beispiel einer Zersetzung steht in seiner Art bis jetzt einzig da, ohne Zweifel deshalb, weil die Untersuchungen auf dem gezeigten Weg nicht fortgesetzt worden sind. Ich kann nun heute den ersten Beitrag zur Ergänzung unserer Kenntnisse über diesen

---

[1] Ins Deutsche übertragen von O. Unger.

[2] *Bulletin de l'Acad. d. Belgique* (1880) [2] **49**, 376.

[3] *Zeitschr. phys. Chem.* (1887) **1**, 228.

Punkt liefern, indem ich einen neuen Körper beschreibe: $As_2S_3 + 6H_2O$, das sich durch Druck in Wasser und Auripigment zersetzt, und zwar mit solcher Leichtigkeit, dafs man keine Presse von grofser Leistungsfähigkeit anzuwenden braucht, um seinen Zweck zu erreichen.

Wenn man eine Lösung von Arsentrichlorid in Wasser bei Gegenwart einer genügenden Menge Salzsäure mit Schwefelwasserstoff behandelt, erhält man einen gelben Niederschlag, der, bei 100° oder im Vakuum bei 20° getrocknet, bekanntlich die Formel As_2S_3 besitzt; das ist ein wasserfreier Körper. Trocknet man aber den Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur in einem Luftstrom, dessen relative Feuchtigkeit oder Sättigungsgrad ungefähr 70% beträgt so erhält man einen Körper von etwas hellerer Farbe als das Arsentrisulfid, der zwar physikalisch trocken ist, aber eine erhebliche Menge gebundenen Wassers enthält.

Hier folgt das Resultat der Analyse einer auf oben angegebenem Wege getrockneten Probe. Dieselbe stäubte beim leisesten Hauch. Das Hydratwasser wurde durch Erwärmen ausgetrieben und in einem gewogenen Chlorcalciumrohr aufgefangen.

Angewandte Substanz 0.4442 g. Gefundenes Wasser 0.1348 g.

Hieraus berechnet sich:

As_2S_3 . . .	69.65%
H_2O . . .	30.35%
	100.00%

Dieses Verhältnis führt zu der Formel $As_2S_3 . 6H_2O$, die thatsächlich verlangt:

As_2S_3 . . .	69.50%
H_2O . . .	30.50%
	100.00%

Es giebt also ein Hydrat des Arsentrisulfids, das wie die meisten wasserhaltigen Verbindungen und besonders solche Salze, sein Wasser in der Wärme oder im Vakuum abgiebt.

Das spez. Gewicht dieses Hydrats bestimmte ich mit Hilfe eines Pyknometers in reinem Xylol, dessen Dichte mir aus einer früheren Arbeit[1] bekannt war: ich fand $d = 1.8806$ bei 25.6°.

[1] *Diese Zeitschr.* (1894) 7, 371.

Hieraus berechnet sich das spez. Volum $V = \frac{100}{1.8806} = 53.174$.

Wenn man das spez. Volum V' der Summe $As_2S_3 + 6H_2O$ ausrechnet, indem man 3.45[1] als spez. Gewicht des Arsentrisulfids und 0.9971 für das Wasser bei 25.6° nimmt, so erhält man 50.626, das ist eine um 2.548 kleinere Zahl als die oben gegebene; oder wenn man der Berechnung die Zahl 100 zu Grunde legt, findet man eine Verminderung des Volums von $\frac{254.800}{53.174} = 4.79\%$.

Kurz, ein Gemisch von $6H_2O$ und As_2S_3 nimmt weniger Raum ein als die Verbindung dieser Körper. Die Ursache dieser Ausdehnung liegt vielleicht darin, dafs das Wasser in dem Hydrat des Arsentrisulfids im festen Zustand, als Eis, enthalten ist; berechnet man nämlich das Volum des Hydrats unter Zugrundelegung der Dichte des Eises, so erhält man 52.662.

Diese Zahl nähert sich schon 53.174; die noch bestehende Differenz rührt ohne Zweifel daher, dafs ich für die Dichte des Eises die Zahl angenommen habe, die für den Gefrierpunkt gilt und nicht bei 25.6°.

Aus den vorhergehenden Betrachtungen geht hervor, dafs das wasserhaltige Arsentrisulfid sich durch Druck zersetzen mufs.

Dafs dem wirklich so ist, dafür giebt der Versuch einen schlagenden Beweis. Das Hydrat zersetzt sich in wenigen Augenblicken quantitativ in Wasser und in wasserfreies Trisulfid, und zwar bei einem Druck von 6—7000 Atm. Das freigewordene Wasser fliefst zwischen dem Cylinder und dem Stempel der Presse heraus und verbreitet sich reichlich nach aufsen. Man erhält davon eine deutliche Vorstellung, wenn man beachtet, dafs ein Grammolekül Arsentrisulfid das Volum $\frac{246}{3.45} = 71.30$ ccm erfüllt, und dafs sechs Wasser $\frac{108}{0.9971} = 108.31$ ccm kaum nötig haben, d. h. dafs das Volum des Arsentrisulfids weniger als $^2/_3$ von dem des Wassers ausmacht; wenn man 71 ccm pulverförmiges Arsentrisulfid mit 108 ccm Wasser mischte, erhielte man einen dünnen Teig.

Das Arsentrisulfid selbst setzt sich unter der Wirkung der Presse zu einer ganz kompakten Masse zusammen, deren Farbe fast ebenso tief ist als die des geschmolzenen Auripigments.

---

[1] Landolt und Börnstein, *Tabellen* S. 129. (1894).

Der beschriebene Versuch trägt nach meiner Ansicht dazu bei, die Richtigkeit des Gesetzes zu bestätigen, an das ich am Anfang dieser Mitteilung erinnerte; es läſst sich auch vermuten, daſs die Zersetzung durch Druck der Hydrate, welche den oben erwähnten Bedingungen entsprechen, ohne Zweifel ein allgemeiner Vorgang ist. Ich beabsichtige, in nächster Zeit diese Vermutung zu beweisen.

Lüttich, Institut de chimie générale, 29. Juli 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1895.

Untersuchungen über das Tellur.

Von

Ludwig Staudenmaier.

Bekanntlich wurde von Retgers in neuerer Zeit die Zugehörigkeit des Tellurs zur Schwefelgruppe bestritten und eine Anzahl von Gründen angeführt, die es wahrscheinlich machen sollten, dafs dasselbe im periodischen System hinter das Jod in die Gruppe der Platinmetalle einzureihen sei. Dieser Ansicht trat Muthmann entgegen, und es wurde von ihm die bisher geltende Anschauung verteidigt. Von Retgers wurde hauptsächlich hervorgehoben, dafs kein einziger Isomorphiefall von Tellurverbindungen mit Schwefel- oder Selenverbindungen bekannt sei. Da jedoch das Gebiet des Tellurs noch viel zu wenig erforscht ist, um diese Frage mit einiger Wahrscheinlichkeit entscheiden zu können, so wurde von Muthmann eine krystallographische Untersuchung der tellursauren Salze in Aussicht gestellt. Die Darstellung derselben in einer für die genannte Untersuchung geeigneten Form wurde mir übertragen.

Eine Anzahl von Versuchen zeigte mir zunächst, dafs dieselben sehr ungünstige Eigenschaften besitzen, denn die meisten sind in Wasser fast unlöslich und die zum Teil löslichen Alkalisalze haben auch beim langsamen Eindunsten über Schwefelsäure eine besondere Neigung, sich in Öltropfen statt in Krystallen auszuscheiden. Äufserst mifslich und hemmend wirkte dabei ferner der Umstand, dafs die Tellursäure bisher ein sehr kostbares und schwer zugängliches Präparat war. Sollte darum die Untersuchung mit Erfolg durchgeführt werden können, so mufste vor allem eine Methode geschaffen werden, nach welcher die Tellursäure rasch und einfach gewonnen werden kann.

Über ein einfaches Verfahren zur Darstellung der Tellursäure.

Methoden zur Darstellung der Tellursäure wurden von Berzelius,[1] Oppenheim[2] und Becker angegeben. Weitaus die beste

[1] Einleiten von Chlor in eine Lösung von Tellurdioxyd in überschüssigem Ätzkali.

[2] Schmelzen von Tellurdioxyd mit chlorsaurem Kali und Ätzkali. *Journ. pr. Chem.* 71, 266.

ist die von BECKER,[1] nach welcher zu einer Lösung von Tellur in überschüssiger Salpetersäure (Tellurdioxyd) Bleisuperoxyd gegeben wird. Die Oxydation geht hier ziemlich rasch vor sich, doch wirkt der Umstand sehr mifslich, dafs das bei der Reaktion gebildete Bleinitrat nur schwierig zu entfernen ist. Aufserdem läfst sich, da das Blei mit Schwefelsäure ausgefällt wird, ein Gehalt der Tellursäure an Schwefelsäure kaum vermeiden. Ich wandte deshalb diese Methode nicht an. Nach THOMSEN[2] gewinnt man freie Selensäure durch Einwirkung von Brom auf selenigsaures Silber. Die Reaktion erfolgt bei Gegenwart von Wasser nach der Gleichung:

$$Ag_2SeO_3 + 2Br + H_2O = H_2SeO_4 + 2AgBr.$$

Diese Methode läfst sich nun auch beim Tellur in analoger Weise mit dem gleichen Erfolge anwenden. Da jedoch die erforderliche Zurückgewinnung des Silbers das Verfahren ebenfalls zu einem umständlichen macht, verliefs ich dasselbe wieder.

Nachdem sich gezeigt hatte, dafs die in Wasser leicht lösliche Tellursäure durch Zusatz von viel Salpetersäure sich sofort als ein schwerer, schön krystallinischer Niederschlag ausscheiden läfst, suchte ich ein Oxydationsmittel zu finden, das selber, sowie dessen bei dieser Gelegenheit entstehende Reduktionsprodukte in Salpetersäure löslich sind, so dafs vermittelst Salpetersäure eine einfache Trennung erfolgen könnte. Das von BECKER angewandte Bleisuperoxyd ist hierbei nicht brauchbar, weil Bleinitrat gleichfalls in starker Salpetersäure schwer löslich ist, mithin mit der Tellursäure ausfällt. Den gestellten Anforderungen vollkommen entsprechend erwies sich aber freie Chromsäure. Die Methode besteht in folgendem:

Das Tellur wird in überschüssige, verdünnte Salpetersäure eingetragen, in der es sich unter heftiger Reaktion löst, und zu dem dabei entstandenen Dioxyd etwas mehr als die berechnete Menge Chromsäure zugegeben. Die Weiteroxydation erfolgt momentan, auch wenn sich vorher Tellurdioxyd ausgeschieden haben sollte. Wird nun durch Eindampfen auf dem Wasserbade die überschüssige Salpetersäure stark konzentriert, so scheidet sich die Tellursäure als eine vollkommen zusammenhängende, grobkrystallinische Scheibe fast vollständig ab. Da jedoch die letzten Mengen derselben aus der dicken Flüssigkeit nur langsam auskrystallisieren, so empfiehlt es sich, die Mutterlauge abzugiefsen und noch längere Zeit stehen zu lassen.

[1] *Lieb. Ann.* **180**, 258.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **6**, 1533.

Die durch Chromnitrat und überschüssige Chromsäure gefärbte Krystallmasse wird mit etwas Salpetersäure abgespült und in möglichst wenig heifsem Wasser gelöst. Zur Reduktion der überschüssigen Chromsäure fügt man einige Tropfen Alkohol zu und fällt dann durch viel Salpetersäure wieder aus. Wird die Operation nach dem Dekantieren zweimal wiederholt, so erhält man ein rein weifses, von Chromnitrat vollständig freies Präparat, das nur noch auf dem Wasserbade zu trocknen ist. War das Tellur rein, so ist die erhaltene Tellursäure sofort ebenfalls rein. Um auch noch die geringen in Lösung gebliebenen Mengen von Tellursäure zu gewinnen, wird die zum Ausfällen verwendete Salpetersäure auf dem Wasserbade wieder konzentriert, so dafs hierbei ein bemerkenswerter Verlust an Tellur nicht stattfindet. Da die Chromsäure nur den Übergang von TeO_2 in TeO_3 bewirkt, so ist der Verbrauch derselben gering.

Eigenschaften der Tellursäure.

Oppenheim schreibt über die Krystalle der Tellursäure: „Da sie in Wasser leicht löslich sind, wurden die Flächen auch beim vorsichtigen Manipulieren zu matt, um eine Messung der Krystalle zuzulassen.“ Dieses ist nicht richtig. Der Grund dieser Angabe dürfte wohl der sein, dafs Oppenheim's Tellursäure schwefelsäurehaltig war. Die Flächen der Krystalle bewahren an der Luft ihren Glanz vollkommen und auch in gepulvertem Zustande ist die Säure nicht hygroskopisch. Sie krystallisiert sehr leicht, so dafs sich sehr grofse Krystalle erhalten lassen. Sie wurden bisher für monoklin gehalten, nach einer vorläufigen Untersuchung von Herrn Prof. Muthmann dürften sie jedoch wohl dem trigonalen Systeme angehören.

Aufser dieser Form, die man bei gewöhnlicher Temperatur aus rein wässeriger Lösung immer erhält, existiert aber noch eine zweite, bisher unbekannte, reguläre Modifikation. Retgers hat übrigens dieselbe schon beobachtet, sie jedoch für Tellurdioxyd gehalten. Er schreibt darüber:[1] „Die Tellursäure des Handels enthält gewöhnlich eine reichliche Beimischung von Tellurigsäureanhydrid (TeO_2), was sich sofort an den schönen regulären (isotropen) Krystallen des letzteren (Oktaëder, Würfel und flächenreichere Kombinationen) erkennen läfst, während die Tellursäure selbst (H_2TeO_4 + 2 aq), stark doppelbrechende monokline Säulchen bildet.“ Dagegen

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 70 Anmerk.

ist zu bemerken, dafs Tellurdioxyd wahrscheinlich nicht regulär, sondern tetragonal krystallisiert und in Wasser so ziemlich unlöslich ist, so dafs sich beim Auflösen von trockener, Tellurdioxyd enthaltender Tellursäure jedenfalls keine Krystalle desselben erhalten lassen. Löst man ein reguläres Kryställchen auf dem Objektträger und dampft wieder ein, so läfst sich leicht die gewöhnliche Modifikation ausschliefslich oder mit der regulären vermischt erhalten. Fällt man eine heifse, wässerige Lösung von reiner Tellursäure mit Salpetersäure, so bilden sich namentlich sehr schön an den Seitenwänden des Becherglases neben der weitaus vorherrschenden gewöhnlichen Modifikation zierliche reguläre Kryställchen, die täuschend denen des Bleinitrats gleichen. Mischt man vor dem Ausfällen der Lösung Chromsäure bei, so sind merkwürdigerweise die regulären Krystalle einheitlich schön gelb gefärbt. Sie besitzen, wie später sich ergeben wird, gleichfalls die Zusammensetzung $H_2TeO_4 + 2H_2O$. Die Tellursäure ist also dimorph.

Endlich existiert noch ein bisher ebenfalls unbekanntes Hydrat von der Zusammensetzung $H_2TeO_4 + 6H_2O$, das nur bei niederer Temperatur (etwa 0°) zu erhalten ist. Es krystallisiert ganz besonders gut, so dafs man es leicht in grofsen, wasserklaren Krystallen erhalten kann, die sehr denen des Monokaliumphosphats gleichen. Nimmt man dieselben jedoch aus der Mutterlauge und trocknet sie zwischen Filtrierpapier, so genügt die Erwärmung durch die Hand, um einen rasch fortschreitenden Zerfall einzuleiten, wobei sie unter Beibehaltung ihrer allgemeinen Form in ein sehr feines Aggregat der gewöhnlichen Tellursäure übergehen. Vermeidet man jede Berührung und läfst im Exsiccator über Phosphorpentoxyd trocknen, so bleiben sie manchmal selbst im Vakuum und bei Zimmertemperatur tagelang vollkommen klar. Herr Prof. MUTHMANN konnte bei niedriger Temperatur eine krystallographische Untersuchung der Krystalle ausführen. Ich will hier nur bemerken, dafs sie dem tetragonalen Systeme angehören.

Über ein einfaches Verfahren zur Gewinnung reiner Tellurpräparate aus ungarischem Rohtellur.

Nachdem die vorzüglichen Eigenschaften der Tellursäure erkannt waren, schien der Versuch angezeigt, dieselbe zum Ausgangspunkte der Darstellung absolut reiner Tellurpräparate aus ungarischem Rohtellur zu machen. Das von mir benutzte, direkt aus Schemnitz (Selmeczbánya) bezogene Rohtellur war als 40%ig bezeichnet

l offenbar noch nach der älteren Methode durch Fällen mit Zink
vonnen worden. Es wurde schon öfters darauf hingewiesen, dafs
ık nicht empfehlenswert ist, weil dabei die meisten Metalle mit
n Tellur ausgefällt werden. Nach PŘIVOZNIK[1] soll nunmehr that-
hlich die Anwendung von schwefliger Säure beabsichtigt sein.
ch zahlreichen Bemühungen gelang es mir auch hier, das Ver-
ren zu einem äufserst einfachen zu gestalten. Es ist folgendes:[2]

Das 40%ige käufliche Rohtellur wird fein zerrieben und all-
hlich in die eben erforderliche Menge verdünnter Salpetersäure
getragen. Nach beendigter Oxydation wird bis zur vollständigen
rjagung des Chlors mit starker Salzsäure eingedampft und die
zsaure Lösung schliefslich abfiltriert. Das mit Wasser mäfsig
dünnte[3] Filtrat wird mit schwefliger Säure gesättigt und da-
·ch das Tellur wieder vollständig ausgefällt. Es beträgt an Ge-
ht etwas mehr als die Hälfte des Rohtellurs und enthält noch
e ganze Reihe von Verunreinigungen, namentlich Blei, Antimon,
pfer, Wismut. Auf Selen habe ich nicht geprüft, denn es kommt
Verunreinigung nicht weiter in Betracht, da es durch wieder-
tes Ausfällen der Tellursäure mit Salpetersäure jedenfalls mit
n Chromnitrat entfernt wird. Nach dem Auswaschen mit heifser
zsäure und heifsem Wasser (durch Dekantieren) wird nunmehr
überschüssiger, verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Chrom-
re oxydiert und die Tellursäure in der früher angegebenen
ise weiter behandelt. Die schliefslich noch vorhandenen sehr
ingen Verunreinigungen werden durch Krystallisieren leicht ent-
ıt. Wenn nun in neuester Zeit thatsächlich in Ungarn selbst,
:t mit Zink, mit schwefliger Säure gefällt wird, so ist klar, dafs
ses Rohtellur direkt mit Salpetersäure und Chromsäure behandelt
·den kann. Zur Wiedergewinnung des Tellurs aus Rückständen
·den dieselben nach eventuell vorhergegangener Oxydation mit
petersäure in Salzsäure gelöst, worauf das Tellur mit schwefliger
ıre gefällt und direkt in Tellursäure übergeführt wird. Da die
lursäure durch einfaches Erhitzen quantitativ ins Dioxyd übergeht
l aus den freien Säuren sich auf die einfachste Weise die Salze
rinnen lassen, durch Reduktion mit schwefliger Säure,[4] eventuell

[1] *Über das Vorkommen von Tellur und dessen Gewinnung aus seinen en nach verschiedenen Methoden*, von E. PŘIVOZNIK. Wien 1893.

[2] Vergl. BRAUNER, *Sitzungsber. k. k. Akad. Wiss. Wien* (1889) **98**, 2b, 459.

[3] Vergl. PŘIVOZNIK. l. c. S. 24.

[4] Vergl. BRAUNER, l. c. S. 474.

mit Wasserstoff aber absolut reines Tellur erhalten wird, so ist klar, dafs die Tellursäure, die wegen ihrer wohldefinierten Krystallform immer mit Sicherheit erkannt werden kann, den geeignetsten Ausgangspunkt für alle reinen Tellurpräparate bildet, und dafs das Gebiet des Tellurs wegen des ebenso ergiebigen als billigen und sicheren Verfahrens nunmehr wesentlich leichter zugänglich ist.

Über das Atomgewicht des Tellurs.

Das Atomgewicht des Tellurs war bereits wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchung. Mit der Ermittelung desselben beschäftigten sich BERZELIUS, v. HAUER,[1] WILLS[2] und namentlich BRAUNER. Während die drei erstgenannten Forscher zu einer um 128 liegenden Zahl gelangten, fand BRAUNER im Jahre 1883[3] eine niedrigere, nämlich ungefähr 125. Das weitere Resultat einer sechsjährigen mühevollen und kostspieligen Untersuchung[4] war jedoch die Erkenntnis, dafs die meisten bisher zur Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes angewandten Methoden nicht genügend einwurfsfrei sind und dafs die beiden einzigen zuverlässigen (Brombestimmung in $TeBr_4$ und Tellurbestimmung in TeO_2) zu 127.6 bezw. 127.5 führen. Da aber diese Zahl offenbar nicht mit den Forderungen des periodischen Gesetzes im Einklange steht, so suchte BRAUNER dieselbe durch die Annahme zu erklären, dafs dem Tellur fremde, bisher unbekannte Elemente beigemengt seien, deren Trennung von demselben einstweilen nicht möglich ist. Diese Ansicht wurde von ihm auch experimentell gestützt und eines derselben (MENDELEJEFF's Dwitellur) bereits mit dem Namen „Austriacum" belegt. An einer später näher zu besprechenden Stelle schreibt er: „... aus dem Verlaufe der Fraktionierung mit Ammoniak folgt, dafs dem Tellur mindestens zwei Körper beigemengt sind, da sich sonst an einem Ende der Reihe kleinere Zahlen hätten ergeben müssen." In neuester Zeit[5] wird von ihm die Gegenwart von Argon im Tellur vermutet. Unabhängig von BRAUNER hat zu gleicher Zeit GRÜNWALD[6] aus den Spektren des Antimons, Kupfers und Tellurs

[1] *Journ. pr. Chem.* (1858) **73**, 98.
[2] *Journ. chem. Soc.* (1879), 704—713.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1883) **16**, 3055 R.
[4] *Sitzungsber. k. k. Akad. Wiss. Wien* (1889) **98**, 2b, 456.
[5] Vergl. *Chem. Ztg.* (1895), 33, 755.
[6] *Sitzungsber. k. k. Akad. Wiss. Wien* (1889) **98**, 2b, 785.

ebenfalls die Gegenwart des Dwitellurs in diesen Elementen abgeleitet.

Alle bisherigen Atomgewichtsbestimmungen gründen sich auf Analysen und Synthesen von Verbindungen des vierwertigen Tellurs. Auffallenderweise erwähnt Brauner nicht, dafs Antimon sich in reichlicher Menge im ungarischen Rohtellur findet, obwohl es kaum zweifelhaft ist, dafs gerade dieses am schwierigsten vom vierwertigen Tellur zu trennen ist. Antimonsäure kann bei meinem im vorhergehenden beschriebenen Verfahren als Verunreinigung der Tellursäure überhaupt nicht in Betracht kommen. Weitere Vorzüge der Tellursäure schienen darin zu bestehen, dafs sie geeignet ist, sich in mehreren Abstufungen zerlegen zu lassen, so dafs dadurch die Resultate an einer und derselben Substanz mehrfach durcheinander kontrolliert werden könnten. Da sie die Zusammensetzung $H_2TeO_4+2H_2O$ besitzt, so konnte man vielleicht durch schwaches Erhitzen zu H_2TeO_4 gelangen, welches bei stärkerem Erhitzen in TeO_3, eine äufserst indifferente Substanz, übergehen sollte. Unter Rotglut bildet sich TeO_2, und letzteres konnte möglicherweise im Wasserstoffstrome bei niedriger Temperatur unter Aufbietung längerer Zeit zu Tellur reduziert werden, ohne dafs sich Tellurwasserstoff bildet oder Tellur verflüchtigt. Als Verbindung des sechswertigen Tellurs schien somit die nunmehr so leicht zugängliche Tellursäure ganz neue Gesichtspunkte zu eröffnen, und diese Beweggründe mögen darum auch als Entschuldigung gelten, dafs ich mit der Atomgewichtsbestimmung des Tellurs ein Gebiet betrat, auf welchem bereits ein anderer Forscher seit einer Reihe von Jahren beschäftigt ist.

Brauner's Untersuchungen haben gezeigt, welch aufserordentliche Schwierigkeiten der Bestimmung des Atomgewichtes dieses Elementes entgegenstehen, da es fast nie gelingt, konstante Resultate zu erzielen, und auch ich mufste mit der Tellursäure die gleichen Erfahrungen machen, denn das Resultat höchst langwieriger Versuche war zunächst folgendes: $H_2TeO_4+2H_2O$ geht beim Erhitzen über H_2TeO_4 und TeO_3 ins Dioxyd über, ohne dafs es möglich wäre, H_2TeO_4 und TeO_3 eigens zu ermitteln.[1] TeO_3 erfordert aber zur vollständigen Überführung in TeO_2 eine Temperatur, bei welcher eine Verflüchtigung des Dioxyds zu befürchten ist. Die vollständige Reduktion von TeO_2 im Wasserstoffstrome erfolgt erst bei einer

[1] Schon Wills stellte ähnliche Versuche an und verliefs wegen des negativen Resultates die Tellursäure gänzlich wieder.

Temperatur, bei welcher bereits Sublimation von Tellur und Bildung von Tellurwasserstoff stattfindet, und schliefslich stellte sich noch heraus, dafs die von mir anfangs benützte Tellursäure nicht einmal die normale Zusammensetzung besafs, so dafs ich auch kein definiertes Ausgangsprodukt hatte.

Allgemeines über die angewandten Methoden.

1. Wasserbestimmungen. Dafs die Substanz enthaltende Platinschiffchen wurde in ein Glasrohr gebracht und im Luftbade erhitzt. Gleichzeitig wurde stark evakuiert und beständig ein sehr verdünnter reiner Luftstrom durchgesaugt. Auf die Einrichtung des Apparates will ich nicht näher eingehen. Aufserdem wurde die im Platintiegel befindliche Tellursäure auch in dem von Victor Meyer angegebenen Luftbade erhitzt. Zur Entfernung der beiden ersten Moleküle Wasser diente Xylol als Siedeflüssigkeit. Anfangs erfolgte nun bei beiden Methoden die Wasserabgabe ziemlich rasch, später jedoch unverhältnismäfsig langsam, so dafs man sich allmählich immer langsamer einer in Wirklichkeit auch bei wochenlangem Erhitzen nicht zu erreichenden Grenze näherte. Eine Steigerung der Temperatur führte zur beginnenden Zersetzung von H_2TeO_4. Ähnlich erfolgte der Übergang von H_2TeO_4 in TeO_3, welche beide ein äufserst feines, lockeres Mehl bildeten, so dafs die verzögerte Wasserabgabe nicht etwa auf ein Zusammensintern der Substanz zurückgeführt werden kann.[1]

Nachdem das Wasser allein keinen Anhaltspunkt zu bieten schien, suchte ich einen direkten Übergang von $H_2TeO_4 + 2H_2O$ in TeO_2 zu bewirken, so dafs also die Differenz $3H_2O + O$ betragen würde. Brauner fand, dafs sich aus dem durch Oxydation von Tellur mit Salpetersäure gewonnenen Tellurdioxyd erst beim Erhitzen auf 400° die Salpetersäure vollständig vertreiben läfst und dafs sich das Dioxyd schon bei dieser Temperatur spurenweise verflüchtigt. Der Übergang von TeO_3 in TeO_2 erfordert aber noch höhere Temperatur. Ich prüfte darum zunächst das Dioxyd auf seine Flüchtigkeit, indem ich eine Probe desselben auf den Boden einer einseitig zugeschmolzenen Röhre aus schwer schmelzbarem Glase brachte und am Gebläse längere Zeit glühte. Ich fand, dafs nur wenig Substanz auf sehr geringe Entfernung sublimiert war.

[1] Bei raschem Erhitzen schmilzt die sehr fein gepulverte Tellursäure im Krystallwasser.

Es erschien deshalb möglich, dafs ein Entweichen von Dioxyd verhindert werden könnte, wenn die Erhitzung in langhalsigen Glaskölbchen vorgenommen würde. Allerdings mufs hier gröfsere Vorsicht angewandt werden, weil beim Übergang von TeO_3 in TeO_2 Sauerstoff entweicht und TeO_2 in einem Gasstrome leichter sublimiert. Doch findet auch in diesem Falle selbst bei ziemlich hohen Temperaturen nur sehr geringe Sublimation statt. Ich verfuhr daher schliefslich folgendermafsen: In ein kleines, dünnwandiges Kölbchen aus schwer schmelzbarem Glase, dessen Bauch 3—6 ccm fafste und dessen Hals 8—13 cm Länge und 7 mm inneren Durchmesser besafs (dasselbe läfst sich einfach aus einem entsprechenden Stück einer schwer schmelzbaren Glasröhre blasen), wurde vermittelst eines bis zum Boden reichenden Trichterchens die Tellursäure in fein gepulvertem, trockenem Zustande eingeführt, dann stark ausgeglühter Asbest in den Hals des Kölbchens gebracht und die Substanz zunächst entwässert. Um TeO_3 in TeO_2 überzuführen, wurde der Bauch des Kölbchens schliefslich bis zum vollständigen Schmelzen des Dioxyds erhitzt, während der Hals desselben nach der Seite gewendet war, so dafs der Asbestpfropfen, welchen der entweichende Sauerstoff durchstreichen mufste, vollständig kalt blieb. Nach beendigter Bestimmung wurde der obere Teil des Asbestes auf Tellur geprüft, es war jedoch keines nachzuweisen.

2. Reduktionsversuche. Die Tellursäure befand sich, wie bei einem Teile der Wasserbestimmungen, im Platinschiffchen in einem Glasrohre, welches im Luftbade erhitzt wurde. Nachdem sie annähernd entwässert war, wurde bei einer stets unter 300^0 liegenden Temperatur ein langsamer Wasserstoffstrom durch die Röhre geleitet. Das Trioxyd wird dabei sehr langsam reduziert, derart, dafs sich anfangs gleichzeitig TeO_3, TeO_2. und Te neben einander befinden, so dafs also TeO_3 über TeO_2 ohne Grenze in Tellur übergeht. Die Reduktion erfolgt schliefslich fast vollständig, ohne dafs sich durch vorgelegte starke Kalilauge eine Spur von Tellurwasserstoff nachweisen liefse. Jedoch verläuft auch hier die Reaktion beim Annähern an den Endpunkt unverhältnismäfsig langsam, so dafs sie viele Tage beansprucht, was sich wohl dadurch erklärt, dafs das Tellur Dioxyd einschliefst, denn es bildet schliefslich eine lose zusammenhängende, schön krystallinische Masse, die als Ganzes aus dem Schiffchen genommen werden kann. Eine Beobachtung, deren Weiterverfolgung mir ermöglichte, dieses zur Atomgewichtsbestimmung nicht brauchbare Verfahren in

modifizierter Form beizubehalten, ist folgende: Schon nach wenigen Tagen beginnt das Platinschiffchen von der Oberfläche des reduzierten Tellurs aus schwarz zu werden. Die Schwärzung zieht sich im Laufe der Zeit immer höher im Schiffchen empor, überschreitet schliefslich den Rand desselben und breitet sich alsdann am äufseren Teile ringsum gleichmäfsig nach unten aus. Der Überzug läfst sich zum Teil leicht abwischen, zum Teil dringt aber das Tellur auch tiefer ins Platin ein. Dieser Anflug ist nicht etwa auf einen Arsengehalt des zur Wasserstoffentwickelung verwendeten Zinks zurückzuführen, wie schon die Art seiner Bildung und Ausbreitung, namentlich aber der Umstand beweist, dafs ein gleichzeitig erhitztes, leeres Platinschiffchen durchaus blank bleibt. Das Tellur ist also schon bei dieser Temperatur etwas flüchtig und hat offenbar eine sehr grofse Verwandtschaft selbst zum Platin. Ich kam dadurch auf den Gedanken, dafs es vielleicht möglich wäre durch Reduktion der Tellursäure oder des Dioxyds bei Gegenwart eines geeigneten, feinverteilten Metalles eine Vereinigung des reduzierten Tellurs mit dem Metalle zu bewirken, ohne dafs sich dabei Tellur verflüchtigt. Die Wahl unter den Metallen kann nicht schwer fallen, offenbar ist Silber am geeignetsten.

Reines Silber läfst sich nun nach Stas verhältnismäfsig leicht gewinnen durch Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung durch schwefligsaures Ammoniak bei Gegenwart von ammoniakalischer Kupferlösung. Das Silber fällt schon in der Kälte in sehr feiner Verteilung nieder, jedoch so langsam, dafs ich die Reduktion nicht abwarten konnte. Erwärmt man auf dem Wasserbade, so läfst sich die Fällung bei Anwendung von viel überschüssigem, schwefligsaurem Ammoniak sofort bewirken, allein das Silber scheidet sich dabei in Form von mehr oder weniger zusammenhängenden Häuten ab, die nicht wieder genügend zu verteilen sind. Wird jedoch das schwefligsaure Ammoniak nur in geringem Überschusse angewendet, so läfst sich die Lösung erhitzen, bis sie durch das entweichende Ammoniak in Wallung gerät. Das sich nunmehr ausscheidende Silber bildet eine locker zusammenhängende, schwammige Masse, welche behufs Verteilung nur mit Wasser in einem Glase heftig geschüttelt zu werden braucht. Es wird successive mit schwefligsaurem Ammoniak, Ammoniak und Wasser ausgewaschen.

Das Reduktionsverfahren ist nunmehr folgendes: Eine gewogene Menge Tellursäure (oder Dioxyd) wird mit dem mehrfachen der theoretisch erforderlichen Menge Silbers verrührt und auf die Ober-

fläche der Mischung noch eigens überschüssiges Silber gegeben. Nach abermaliger Wägung zur Feststellung des Gewichtes des angewandten Silbers wird das die Mischung enthaltende Platin- oder Porzellanschiffchen wie früher in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glase gebracht und die Tellursäure zunächst grofsenteils entwässert. Darauf wird bei 250° beginnend Wasserstoff durchgeleitet und die Temperatur allmählich bis über 400° gesteigert. Schliefslich ersetzt man das Luftbad durch einen kleinen Verbrennungsofen und erhitzt zur Beendigung der Reduktion kurze Zeit zur Rotglut. Doch gelangt durchaus kein Tellur an die Oberfläche, selbst wenn man stundenlang bei dunkler Rotglut läfst. Ist jedoch die Tellursäure nicht genügend bedeckt worden, so macht sich dieses auf der Oberfläche sehr deutlich durch schwarze Flecken von Tellursilber bemerklich. Das reduzierte Tellur verbindet sich also auf rein trockenem Wege vollkommen und ohne dafs sich eine Spur verflüchtigt, mit dem Silber zu Tellursilber, welches, wie übrigens schon Brauner konstatierte,[1] durch Glühen im Wasserstoffstrome nicht reduziert wird.

Da das feinverteilte Silber schon bei ziemlich niedriger Temperatur zusammensintert, so konnte möglicherweise unverändertes Tellurdioxyd eingeschlossen sein. Dieses kann man offenbar leicht dadurch verhindern, dafs man der angegebenen Mischung noch Quarzsand zufügt. Bekanntlich läfst sich Bergkrystall, welcher nach heftigem Glühen sofort in kaltes Wasser geworfen wird, ohne Schwierigkeit, namentlich wenn die Operation mehrere Male wiederholt wird, beliebig fein pulvern. Dieses Verfahren schien mir am besten geeignet, um einwurfsfreies Siliciumdioxyd zu gewinnen. Wasserklare Stücke Bergkrystalls wurden in der angegebenen Weise behandelt, das Pulver mit Königswasser ausgekocht und nach dem Auswaschen mit Wasser anhaltend geglüht. Ich wandte nunmehr statt des Silbers Mischungen von Bergkrystallpulver und Silber an und fand, dafs dabei die Resultate die gleichen blieben, auch wenn ich das Verhältnis beider zu einander in der verschiedensten Weise abänderte. Brauner,[2] versuchte durch Erhitzen einer unbestimmten Menge überschüssigen Tellurs mit einer gewogenen Menge Silbers ein Tellursilber von konstanter Zusammensetzung darzustellen, um daraus das Atomgewicht des Tellurs berechnen zu können. Es ge-

---

[1] l. c., S. 467.
[2] l. c., S. 466.

lang dieses jedoch nicht, da sich kein definiertes Tellursilber bildete. Bei meiner Methode wird das Silber nur angewendet, um eine Verflüchtigung des Tellurs zu verhindern. Die Zusammensetzung des gebildeten Tellursilbers kommt deshalb nicht in Betracht, sondern nur die Gewichtsänderung beim Übergange von Tellurdioxyd (Tellursäure) in Tellur. Dieses Verfahren ist mithin einfach die Umkehrung der schon mehrere Male angewandten, nicht einwurfsfreien Methode der Überführung von Tellur ins Dioxyd.

Ich bemerke, daſs ich bei meinem Reduktionsapparate lediglich Gummiverbindungen anwandte und trotzdem glaube ich, daſs die Resultate vollkommen einwurfsfrei sind, denn ich erhitzte gleichzeitig in einem zweiten Schiffchen eine gewogene Menge der Bergkrystall-Silber-Mischung in derselben Röhre und fand, daſs sich das Gewicht derselben nicht änderte. Dadurch ist bewiesen, daſs Silber und Quarz sowie auch der Wasserstoff für meine Zwecke vollkommen rein waren. Um jeglichen Sauerstoff auszuschliefsen, war in den Reduktionsapparat, der eine gröſsere Anzahl der gewöhnlichen Waschflaschen enthielt, auſser einer Röhre mit platiniertem Asbest eine solche mit Kupferdrahtnetz eingefügt, die in einem Verbrennungsofen zur Rotglut erhitzt wurde. Nach Beendigung der Reduktion lieſs ich gewöhnlich im Kohlensäurestrome, in manchen Fällen aber auch im Wasserstoffstrome erkalten. Alsdann wurde evakuiert.

Durch die beschriebenen Methoden, zu welchen noch eine direkte Wasserbestimmung kommen kann, läſst sich nunmehr die Tellursäure und das aus ihr bereitete Dioxyd folgendermaſsen zergliedern:

1. $H_2TeO_4 + 2H_2O = TeO_3 + \underbrace{3H_2O}$ (durch direkte Wasserbestimmung)
2. $H_2TeO_4 + 2H_2O = TeO_2 + \underbrace{O} + \underbrace{3H_2O}$ (durch Erhitzen im Glaskölbchen)
3. $H_2TeO_4 + 2H_2O = Te + \underbrace{3O} + \underbrace{3H_2O}$ } (durch Reduktion im Wasserstoff-
4. $TeO_2 \qquad\qquad = Te + \underbrace{O_2}$ } strome bei Gegenwart von Silber)

Zu jeder dieser Bestimmungen ist eine besondere Substanzprobe notwendig. Doch kann man gleichsam mit einer einzigen Substanz operieren, wenn man eine gröſsere Menge Tellursäure darstellt und die für jedes einzelne Verfahren erforderlichen Gewichtsmengen gleichzeitig entnimmt. Der ursprüngliche Plan, nämlich successiver Abbau ein und derselben Tellursäureprobe

$$H_6TeO_6 \cdot TeO_3 : TeO_2 : Te$$

ist somit wenigstens in gewissem Sinne ausführbar und dadurch ein sehr genauer Einblick in die quantitative Zusammensetzung der Tellursäure ermöglicht.

Analytische Ergebnisse.

Deutliche Krystalle langsam auskrystallisierter Tellursäure wurden in einer Platinschale durch Abkühlen der heifsen konz. Lösung viermal umkrystallisiert. Das Wasser bereitete ich mir unmittelbar vor dem Gebrauche durch Destillation gewöhnlichen Wassers über Kaliumpermanganat. Das Destillat wurde ohne Zusatz nochmals destilliert. Der Kühler besafs anfangs ein Rohr aus Jenaer Geräteglas, später ein solches aus Zinn. In beiden Fällen waren vor der Anwendung zu meinen Zwecken in den Röhren gröfsere Quantitäten Wassers destilliert worden. Die nach dem oben erwähnten, viermaligen Umkrystallisieren erhaltene Tellursäure, sowie die nach dem drei- und viermaligen Umkrystallisieren zurückgebliebenen Mutterlaugen wurden mit Wasser versetzt und alle drei Portionen gesondert mit frisch destilliertem Alkohol bei Zimmertemperatur ausgefällt. Ich gewann dadurch äufserst feine Niederschläge, die anscheinend ausschliefslich aus der regulären Modifikation bestanden. (Beim Fällen mit Alkohol erhält man übrigens meist die gewöhnliche Modifikation). Sie wurden zunächst mit Alkohol, dann mit frisch destilliertem Äther ausgewaschen und durch anhaltendes Saugen vermittelst der Wasserluftpumpe im Exsiccator rasch getrocknet.

Eine Reihe von Bestimmungen ergab mit guter Übereinstimmung beim Übergange von $H_2TeO_4 + 2H_2O$ in TeO_2 einen Verlust von im Mittel 31.18 $^0/_0$, mithin Atomgewicht Te = 122.5. Eine zweite Reihe ergab beim Übergange von $H_2TeO_4 + 2H_2O$ in Te einen Verlust von etwa 44.96 $^0/_0$, mithin Te = 124.8. Die Tellursäure wurde nunmehr durch Erhitzen ins Dioxyd übergeführt, dasselbe fein zerrieben und nach Zusatz von Silber ebenfalls reduziert:

I. 0.9171 g TeO_2 verloren beim Übergange in Te 0.1839 g, mithin Te = 127.6.
II. 1.9721 g TeO_2 „ „ „ „ Te 0.3951 g, „ Te = 127.7.

Ich hatte nunmehr scheinbar drei verschiedene Reihen und der Fehler konnte entweder an den Methoden liegen oder an den Ausgangssubstanzen, die, obwohl verschiedenen Krystallisationen angehörig, alle in genau der gleichen Weise dargestellt waren. Am wahrscheinlichsten erschien es, dafs derselbe durch abweichenden Wassergehalt der Tellursäure bedingt sein könnte. Ich verfuhr darum folgendermafsen: Die in der 2. Reihe (Reduktion der Tellursäure zu Tellur) angewandte Tellursäure läfst sich auffassen als TeO_2 also als Tellurdioxyd $+ O + 3H_2O$. Vermittelst Methode 1

(Überführung der Tellursäure ins Dioxyd) fand ich aber die Differenz $O+3H_2O$. Wird nun daraus berechnet, wie viel $O+3H_2O$ die in der 2. Reihe angewandte Tellursäure dem absoluten Gewichte nach enthalten haben mufste und diese berechnete Gewichtsmenge sowohl von der angewandten Substanz als auch von dem Gesamtreduktionsverluste subtrahirt, dann ergiebt sich theoretisch die Menge TeO_2, welche die in der 2. Reihe angewandte Tellursäure enthielt, sowie der Übergang desselben in Tellur. Aus diesem Übergange kann man aber ein Atomgewicht berechnen, ohne dafs man auf den Wassergehalt der Tellursäure Rücksicht zu nehmen braucht. Es ergab sich daraus Te = 127.6. Da somit das durch Kombination der beiden ersten Methoden berechnete Atomgewicht identisch ist mit dem durch Verfahren 3 gefundenen, so durfte ich fast mit Sicherheit annehmen, dafs der Fehler thatsächlich durch abnormen Wassergehalt der Tellursäure bedingt war und es scheint wohl erklärlich, dafs die Tellursäure durch das Fällen mit Alkohol eine geringe Veränderung erlitten hatte. Ich beschlofs darum, nur mehr reines Wasser zu gebrauchen. Alkohol hatte ich deshalb angewandt, weil wegen der Feinheit des Niederschlages ein eigentliches Pulverisieren nicht notwendig war und Mutterlaugeneinschlüsse ganz umgangen werden konnten. Die aus dem Dioxyd sich ergebenden Zahlen Te = 127.6 und 127.7 sind in auffallender Übereinstimmung mit den von Brauner durch Analyse des Tetrabromids und Dioxyds erhaltenen Zahlen 127.6 und 127.5 und nicht vereinbar mit den Forderungen des periodischen Gesetzes. Da von Brauer, wie bereits früher erwähnt, zur Erklärung dieser Anomalie bisher nicht zu trennende Elemente im Tellur angenommen werden, so wollte ich nunmehr gleichzeitig mein Verfahren derart einrichten, dafs etwa vorhandene fremde Elemente entdeckt werden könnten. Die bisher angewandte Tellursäure war, abgesehen von früherer Reinigung durch Krystallisieren, noch 2, 3 und 4 Mal umkrystallisiert worden und die verschiedenen Krystallisationen hatten aus dem Dioxyd die gleiche Zahl ergeben, so dafs also durch Umkrystallisieren diese Elemente offenbar nicht entfernt werden konnten. Bekanntlich giebt es nun Fälle,[1] in welchen durch Umkrystallisieren eines Gemenges zweier isomorpher Substanzen ein Punkt erreicht wird, von welchem an durch weiteres Krystallisieren durchaus keine Änderung in der Zusammensetzung der Mischkrystalle mehr bewirkt werden kann. Es

[1] Roozeboom, *Zeitschr. phys. Chem.* (1891) 8, 504 ff.

erschien mir daher wichtig zu untersuchen, welche Zusammensetzung gleich die ersten Krystalle besitzen, welche sich aus einer Lösung einer grofsen Menge vorher überhaupt nicht krystallisierter Tellursäure ausscheiden.

Fraktionierte Krystallisation.

385 g Tellursäure (gröfstenteils direkt aus Rohtellur bereitet und durch öfteres Fällen mit Salpetersäure von Chromnitrat und durch Erhitzen auf dem Wasserbade von Salpetersäure befreit) wurden in ganz reinem Wasser gelöst und über Chlorcalcium der langsamen Krystallisation im Vakuum überlassen. Als sich etwa 80 g der gewöhnlichen, doppeltbrechenden Modifikation gebildet hatten, wurden die Krystalle vollständig herausgenommen (Fraktion I) und ein Teil derselben behufs Entfernung der anhängenden Mutterlauge in ein Gefäfs mit Wasser gebracht. Nach dem Abgiefsen der Flüssigkeit wurde nochmals mit Wasser gewaschen und in reiner Platinschale im Exsiccator über Phosphorpentoxyd im luftverdünnten Raume getrocknet. Am anderen Tage wurden die Krystalle gepulvert und dann sofort die Substanz für zwei Wasserbestimmungen und eine Reduktion eingewogen. Innerhalb acht Tagen war im Exsiccator über Phosphorpentoxyd eine Gewichtsabnahme durchaus nicht zu konstatieren.

Analytische Ergebnisse.[1]

I. 1.7218 g Tellursäure verl. b. Überg. ins Dioxyd 0.5260 g, mithin Te = 127.2.
II. 2.8402 g „ „ „ „ „ „ 0.8676 g, „ Te = 127.1.
III. 1.2299 g „ „ „ „ in Tellur 0.5471 g, „ Te = 127.3.

Die Übereinstimmung der Resultate beweist, dafs die angewandten Methoden fehlerfrei sind, dafs die Tellursäure beim Krystallisieren aus rein wässeriger Lösung ihren normalen Wassergehalt besitzt und dafs auch die ersten Krystalle eine Zusammensetzung zeigen, welche einem Atomgewicht des Tellurs entspricht, das höher ist als dasjenige des Jods (126.86).

Das so schön krystallisierende Hydrat $H_2TeO_4 + 6H_2O$ bot mir nun eine weitere willkommene Gelegenheit, das Tellur auf seine Einheitlichkeit zu prüfen. Die übrig gebliebene Lösung wurde darum in der Kälte der langsamen Krystallisation überlassen. Als sich etwa 60 g

[1] O = 16; H = 1.0032. Alles auf den luftleeren Raum reduziert. Spez. Gewicht der Tellursäure zu 3, des Dioxyds zu 6 angenommen.

grofse, wasserklare Krystalle des tetragonalen Systems ausgeschieden hatten, wurden sie wieder vollständig herausgenommen (Fraktion II), ein Teil zweimal gewaschen und in einer Platinschale in den Exsiccator gebracht. Als sie nach zwei Tagen im luftverdünnten Raume vollkommen klar geblieben waren, verletzte ich, um die Verwitterung einzuleiten, einen derselben. Jedoch erfolgte nunmehr die Wasserabgabe so rasch, dafs ein grofser Teil zerflofs und aus der Mutterlauge die gewöhnliche Modifikation auskrystallisierte. Nachdem die Mutterlauge abgegossen war, wurde einen Tag wie früher getrocknet und die nunmehr wenigstens zum Teile einmal im Wasser des höheren Hydrates umkrystallisierten Krystalle gepulvert und dann sofort wieder die Substanz für zwei Wasserbestimmungen und eine Reduktion eingewogen.

Analytische Resultate:

I. 4.0998 g Tellursäure verloren beim Übergange in TeO_2 1.2528 g an Gewicht, mithin Te = 127.1.

II. 3.0916 g verloren 0.9450 g, mithin Te = 127.05.

III. 1.0175 g Tellursäure verloren beim Übergange in Te 0.4526 g an Gewicht, mithin Te = 127.3.

Daraus folgt, dafs auch das Hydrat $H_2TeO_4 + 6H_2O$ keine Möglichkeit bietet, etwa vorhandene fremde Elemente zu entfernen.

Ich liefs nun abermals in der Kälte krystallisieren, bis sich weitere 100 g des höheren Hydrates gebildet hatten. Sie wurden wieder vollständig herausgenommen. (Fraktion III.)

Endlich gewann ich auf die gleiche Weise noch eine IV. Fraktion, die etwa 70 g des höheren Hydrats enthielt. Ein einziger, vollkommen tadelloser Krystall dieser letzten Fraktion, von ungefähr 1.6 g Gewicht, wurde wie bisher zweimal gewaschen und nach seiner Verwitterung eine Wasserbestimmung ausgeführt.

Analytisches Resultat:

1.1138 g verloren beim Übergange in TeO_2 0.3405 g an Gewicht, mithin Te = 127.0.

Die Krystalle von Fraktion III und IV wurden auf Filtrierpapier der Verwitterung überlassen. Abgesehen davon, dafs alle eine wohldefinierte Krystallform besafsen, hatte ich nunmehr eine weitere Kontrolle für die Reinheit der Substanz dadurch, dafs sämtliche Krystalle schon nach wenigen Minuten trübe zu werden begannen. Ich erhielt dadurch etwa 130 g $H_2TeO_4 + 2H_2O$. Si

wurden wieder gelöst und nach der Filtration dreimal umkrystallisiert. Die letzte Krystallisation (etwa 40 g) wurde zum Teil sehr fein gepulvert und zwei Wasserbestimmungen und eine Reduktion ausgeführt:

I. 4.9843 g Tellursäure verloren beim Übergange in TeO_2 1.5236 g an Gewicht, mithin Te = 127.05.

II. 4.6716 g verloren 1.4278 g, mithin Te = 127.1.

III. 2.5946 g Tellursäure verloren beim Übergange in Te 1.1549 g an Gewicht, mithin Te = 127.2.

Ein anderer Teil wurde ins Dioxyd übergeführt. Über das dabei angewandte Verfahren werde ich weiter unten berichten.

Resultat der Reduktion:

2.4115 g TeO_2 verloren beim Übergange in Tellur 0.4835 g, mithin Te = 127.6.

Endlich wurde auch die nach dem dreimaligen Umkrystallisieren zurückgebliebene Mutterlauge nach dem Eindampfen in einer Platinschale ins Dioxyd übergeführt.

Resultat der Reduktion:

1.0172 g TeO_2 verloren 0.2041 g, mithin Te = 127.5.

Vergleichung der erhaltenen Resultate.

1. Wie man sieht, ist das aus der Tellursäure, sowohl aus ihrem Übergange ins Dioxyd als auch in Tellur, sich ergebende Atomgewicht in allen Fällen etwas niedriger, als das aus der Reduktion des Dioxyds berechnete, sowie als das von Brauner gefundene. Durch blofs zufällige Versuchsfehler läfst sich dieses nicht erklären, denn das Resultat war genau das gleiche, ob ich bei den Wasserbestimmungen nur einige Decigramme (in Vorversuchen) oder gleich 5 g auf einmal anwandte. Die prinzipiell verschiedene Methode der Reduktion führt zum gleichen Ergebnisse. Es müssen also konstante Fehlerquellen vorliegen, die an der Substanz selbst liegen. Vor allem dürfte in Betracht kommen, dafs die Tellursäure Spuren von Mutterlauge einschliefst, deren Wasser auch bei sehr feinem Zerreiben wohl nicht vollständig entfernt werden kann, da ja ein Erhitzen der Substanz ausgeschlossen ist. Wird übrigens die Tellursäure äufserst fein gepulvert, so stellen sich andere Mifsstände ein. Einmal gelangen Spuren von organischen Substanzen in dieselbe, welche bei der Überführung ins Dioxyd eine geringe

Reduktion bewirken. Ich habe mich dabei wiederholt überzeugt, dafs die geringsten Spuren reduzierten Tellurs genügen, um dem Dioxyd eine sehr deutlich bräunliche Färbung zu verleihen, so dafs die tadellos weifse Farbe derselben ein sehr wichtiges Kriterium bezüglich der Reinheit bildet. Andererseits scheint die äufserst fein gepulverte Tellursäure merkliche Mengen von Gasen an ihrer Oberfläche zu kondensieren. Wird nämlich die im Glaskölbchen im luftverdünnten Raume befindliche Tellursäure nach dem Einlassen trockener Luft rasch auf die Wage gebracht, so nimmt sie bei Anwendung gröfserer Substanzmengen, namentlich rasch am Anfange, im Verlaufe von etwa 12 Stunden fortwährend an Gewicht zu. Nach der Überführung ins Dioxyd ist dieses nicht mehr zu beobachten. Da diese Gewichtszunahme je nach der Feinheit des Pulvers 0.02 % und wahrscheinlich[1] noch mehr betragen kann, so wird infolgedessen sowohl bei den Wasserbestimmungen als auch bei den Reduktionen ein niedrigeres Atomgewicht gefunden. Bei den im vorhergehenden angeführten Atomgewichtszahlen wurde dieser Fehler nicht in Rechnung gezogen. Übrigens kann man auch in diesem Falle, ähnlich wie bereits früher S. 201 geschah, durch Kombination der Wasserbestimmungen und Reduktionen der Tellursäure ein von diesem Fehler unabhängiges Atomgewicht berechnen. Nimmt man aus sämtlichen Wasserbestimmungen einerseits und den Reduktionen andererseits das Mittel, so folgt daraus ein Atomgewicht von ungefähr 127.5. Eine direkte Wasserbestimmung habe ich bis jetzt nicht ausgeführt; dieselbe soll jedoch später nachgeholt werden. Jedenfalls ergiebt sich, dafs die angegebenen Fehlerquellen, die alle nur dazu dienen, ein niedrigeres Atomgewicht finden zu lassen, die geringe Abweichung des aus der Tellursäure berechneten Atomgewichtes genügend erklären. Ich glaube darum, dafs die aus dem Dioxyd sich ergebende etwas höhere Zahl, die in bester Übereinstimmung mit BRAUNER's Befund steht, die zuverlässigere ist.

2. Was die Thatsache anbelangt, dafs die gefundenen Zahlen sämtlich höher liegen als das Atomgewicht des Jods, so könnte man annehmen:

a) bei der Tellursäure, dafs sie beim Trocknen oder Pulverisieren oder auch schon beim Abkühlen aus warmer Lösung Wasser verloren habe. Dieses erscheint vor allem deshalb ausgeschlossen, weil der Übergang der Tellursäure ins Dioxyd genau

---

[1] Ich werde noch nähere Versuche darüber anstellen.

zur gleichen Zahl führt, wie ihr Übergang in Tellur. Wäre thatsächlich Wasserverlust eingetreten, so müfsten die Reduktionen zu einer niedrigeren Zahl führen, wie die Wasserbestimmungen allein, ähnlich wie gleich beim Beginn meiner Untersuchung bei der mit Alkohol gefällten Tellursäure umgekehrt die Reduktionen zu einer höheren Zahl führten als die Wasserbestimmungen. Die ausgeschiedene Tellursäure liefs ich stets längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur mit der Mutterlauge in Berührung, so dafs ein bei höherer Temperatur etwa gebildetes, wasserärmeres Hydrat genügend Zeit gehabt hätte, Wasser aufzunehmen. Mit welcher Zähigkeit übrigens die Tellursäure ihr Wasser behält, ergiebt sich daraus, dafs 5.6 g derselben als ziemlich feines Pulver im Luftbade bei einer konstanten Temperatur von 90° in 68 Stunden nur 4 mg i. e. 0.07 % verloren. Über Phosphorpentoxyd nimmt die Säure innerhalb längerer Zeit im fein gepulverten Zustande durchaus nicht an Gewicht ab, während die zur Analyse verwendete Substanz stets einen oder höchstens zwei Tage nach der Entfernung aus der Mutterlauge abgewogen wurde.

b) beim Dioxyd, dafs es bei seiner Darstellung aus Tellursäure spurenweise reduziert worden sei. Ich bereitete mir dasselbe folgendermafsen: Beim Abkühlen der warmen konz. Lösung der Tellursäure hatte ich eine zusammenhängende, grobkrystallinische Scheibe erhalten. Dieselbe wurde in Stücke zerschlagen, in einen Platintiegel gebracht, welcher zur Abhaltung reduzierender Flammengase in einen Porzellantiegel gestellt wurde, und nunmehr allmählich erhitzt, bis das Ganze dunkelrot glühte. Das Trioxyd verliert dabei leicht seinen Sauerstoff, ohne dafs das Dioxyd zum Schmelzen kommt (ein Gehalt an unzersetztem Trioxyd liefse sich sofort erkennen beim Auflösen einer Probe in Salzsäure und würde überdies das Atomgewicht erniedrigen). Die einzelnen Stücke behalten ihren vollen Zusammenhang und das Dioxyd bildet eine rein weifse, poröse, amorphe Masse, welche äufserst leicht zu zerreiben ist. Da nach diesem Verfahren die Tellursäure vor der Überführung ins Dioxyd nicht gepulvert zu werden brauchte und der Platintiegel gut bedeckt war, so ist eine Reduktion durch eingedrungene organische Substanzen ausgeschlossen.[1]

---

[1] Ich beabsichtige noch, das Dioxyd auch durch Erhitzen der in grobe Stücke zerschlagenen Tellursäure im Platinschiffchen in einer Glasröhre unter gleichzeitigem Durchleiten eines reinen Luftstromes darzustellen.

Was schliefslich die angewandten Reagentien betrifft, so kommt nur die Reinheit des Wassers in Betracht. Beim Eindampfen hinterliefs dasselbe keinen merklichen Rückstand. Übrigens kann es schon deshalb keine wichtige Rolle spielen, weil mit Ausnahme eines einzigen (des letzten) Versuchs die Tellursäure niemals mit demselben zur Trockne eingedampft wurde, so dafs es sich, aufser Mutterlaugeneinschlüssen, nur um die sehr geringen Mengen derselben handelt, welche nach dem Herausnehmen und Abtropfen hängen blieben.

Andere Fehlerquellen als die im vorhergehenden und bereits früher besprochenen, scheinen mir nicht denkbar. Der beste Beweis für die Richtigkeit der gefundenen Zahlen liegt aber offenbar darin, dafs die (indirekte) stufenweise Zerlegung der Tellursäure ($3H_2O+O$; $3H_2O+3O$; $2O$), namentlich wenn man die bei der Tellursäure unvermeidlichen Fehlerquellen in Rechnung zieht, in ihren einzelnen Abstufungen stets zum gleichen Atomgewichte führt. Wenn wir darum von theoretischen Gründen absehen, so liegt durchaus kein Anhaltspunkt vor, an der Richtigkeit der Zahl 127.6 zu zweifeln.

Dieselbe steht jedoch im Widerspruche mit den Forderungen des periodischen Gesetzes. Brauner glaubt fremde Elemente im Tellur nachweisen zu können, so dafs der Widerspruch nur ein scheinbarer wäre. Ich habe im Verlaufe meiner Untersuchung, obwohl ich ganz besondere Rücksicht darauf nahm, nicht den geringsten Anhaltspunkt dafür gewinnen können, im Gegenteil, ich bin entschieden zu der Überzeugung gelangt, dafs das Tellur ein einheitliches Element sei, und zwar aus folgenden Gründen:

Sind fremde Elemente im Tellur vorhanden, so ist klar, dafs es nur solche sein können, deren Verbindungen durch die angewandten Methoden die gleiche Zerlegung erleiden wie die Tellursäure, und aufserdem, da ich stets deutliche Krystalle ausgewählt, sowohl mit $H_2TeO_4+2H_2O$ als auch mit $H_2TeO_4+6H_2O$ Mischkrystalle zu bilden vermögen. Es kann sich somit auf Grund des periodischen Systems doch wohl nur um Mendelejeff's Eka- und Dwitellur handeln. Da Brauner, um die bei der später näher zu besprechenden Fraktionierung mit Ammoniak gefundenen Unterschiede zu erklären, mindestens zwei Elemente dem Tellur beigemengt annehmen mufs, so müfsten Eka- und Dwitellur gleichzeitig im Tellur vorhanden sein und die Formel der von mir untersuchten Krystalle wäre folgendermafsen zu schreiben: $H_2(Te.Ete.Dte)O_4$.

$+2H_2O$ und $H_2(Te.Ete.Dte)O_4 + 6H_2O$. Man müfste also. selbst sehen von den Resultaten der älteren Forscher, annehmen, dal Elemente mit unbegreiflicher Gewichtskonstanz sowohl in Bra Tetrabromid und Dioxyd als auch in den drei Tellursäuren aul und dafs sich dieses Verhältnis weder durch fraktioniertes limieren des Tetrabromids noch auch durch Umkrystallisiere fraktioniertes Krystallisieren der Tellursäure irgendwie ändern Brauner hat, wie ich, das Rohtellur zunächst durch Fäll schwefliger Säure gereinigt, die Methoden der weiteren Reini sind aber so fundamental verschieden, dafs sie im Falle d sammengesetzheit des Tellurs jedenfalls zu verschiedenen Resu führen müfsten.

So sehr ich darum die von Brauner durch seine aufsero lich exakten Versuche mit dem Tetrabromid ermittelte Zahl bestätigen mufs, so weicht dennoch das Endergebnis meiner suchung wesentlich von seinem Befunde ab. Mit Rücksicht a fundamentale theoretische Wichtigkeit des Gegenstandes mö mir darum gestattet sein, diejenigen Versuche Brauner's, die Gegenwart fremder Elemente im Tellur beweisen sollen, näheren Besprechung zu unterziehen, und ich hoffe Beistimmu finden, wenn ich zur Erklärung der Resultate auf die Herbeizi fremder, unbekannter Elemente so lange verzichte, als irgei anderes Erklärungsmittel denkbar erscheint.

Brauner's Versuche zum Nachweise fremder Elemente im T

1. Brauner hebt hervor, dafs eine Reihe von Versuch einer um 125 schwebenden Zahl führen. Er schreibt darübe „Sind die in den Versuchen 1—19 von mir durch Synthe Tellurdioxyds und des Tellursulfats erhaltenen Te = 125—126 benden Zahlen etwa für unrichtig zu erklären? Ich mufs di das entschiedenste verneinen! Im Gegenteil betrachte ich Versuche als eine weitere Bestätigung der Ansicht, dafs da mir verwendete reinste „Tellur" ein zusammengesetzter Körp Denn ein Gemisch mehrerer Elemente wird voraussichtlich Sauerstoff gegenüber ein ganz anderes Affinitätsverhältnis be als gegenüber dem Brom . . ." Mir scheint dieser Schlufs berechtigt zu sein und zwar schon auf Grund der eigenen Ve Brauner's. Da Brauner gleich beim Beginn seiner Abhandlun für allemal die Methode angiebt, nach welcher er sein Tellu

[1] Vergl. Brauner l. c., S. 460. [2] l. c. S. 502.

reitete, so mufs ich annehmen, dafs er in allen denjenigen Fällen, in welchen es nicht eigens bemerkt ist, nach dieser Methode dargestelltes Tellur, also sozusagen Tellur von der gleichen „Zusammensetzung", anwandte. Es ergiebt sich daraus, dafs er in den Versuchen 1—19 das gleiche Tellur benützte wie in Versuch 27. In den Versuchen 1—3 wird eine gewogene Menge Tellur vermittelst Salpetersäure ins Dioxyd übergeführt, in Versuch 27 wird durch Oxydation mit Salpetersäure gewonnenes Dioxyd vermittelst schwefliger Säure in Tellur übergeführt. Sind beide Methoden einwurfsfrei, dann müssen (da die Anwendung von schwefliger Säure keine Änderung bewirken konnte, weil überhaupt sämtliches Tellur schon vorher mit schwefliger Säure behandelt worden war) beide als einfache Umkehrungen zum gleichen Atomgewichte führen. Dieses ist aber durchaus nicht der Fall. Die erste Methode, welche, wie Brauner zeigte, mehrere Fehlerquellen besitzt, giebt in drei Versuchen 124.8; 126.7 und 127.6, Differenzen, die sich bei der Vorsicht und Exaktheit, mit welcher Brauner arbeitete, offenbar nicht durch blofse Versuchsfehler erklären lassen. Die zweite Methode, die nach Brauner selbst eine ziemlich genaue Bestimmung des Tellurs auszuführen erlaubt, giebt 127.5 in bester Übereinstimmung mit der aus dem Tetrabromid sich ergebenden 127.6. Ebenso stark wie die Versuche 1—3 differieren die Versuche 4—19. Selbst wenn dem Tellur wirklich fremde Elemente beigemengt sind, so ist die Wahrscheinlichkeit doch sehr grofs, dafs das nach der gleichen Methode dargestellte und nach der gleichen Methode bis zum Eintritt vollkommener Gewichtskonstanz weiter behandelte Tellur stets zur gleichen Atomgewichtszahl führe. Ich glaube darum, dafs gerade Brauner's eigene Versuche darauf hindeuten, dafs die in den Versuchen 1—19 gefundenen Zahlen auf fehlerhaften Methoden beruhen und dafs das Tellur dem Sauerstoff gegenüber kein anderes Verhalten zeigt als gegenüber dem Brom, denn das aus dem Dioxyd in Versuch 27 nach einwurfsfreier Methode ermittelte Atomgewicht ist dasselbe wie das aus dem Tetrabromid sich ergebende, nämlich 127.5.

2. Den Hauptbeweis dafür, dafs das Tellur ein zusammengesetzter Körper sei, sieht Brauner in den wechselnden Zahlen, welche er bei der Fraktionierung der salzsauren Lösung von Tellurdioxyd vermittelst Ammoniak erhielt.[1]

[1] l. c. S. 495 ff.

Das im Wasserstoffstrome destillierte Tellur wurde in das ›xyd übergeführt, dieses in Salzsäure gelöst und dann durch Amniak fraktioniert gefällt (Fraktion I—VIII). Als keine weitere llung mehr erfolgte, wurde nach dem Ansäuern mit Salzsäure weflige Säure eingeleitet (Fraktion IX), der Rest wurde mit ıwefelwasserstoff ausgefällt (Fraktion X). Von diesen Fraktionen :den nur Nr. I, II, IV und IX untersucht, Fraktion X gestattete on wegen ihrer geringen Menge überhaupt keine Untersuchung.

Fraktion I, Versuch 48. Das Dioxyd wurde zu Tellur reduziert. Ein desselben wurde im Kohlensäurestrome bei 100° getrocknet, dann daraus Tetrabromid dargestellt und dieses ohne vorausgehende Sublimation[1] analy-:. Gefundenes Atomgewicht Te = 129.63. Versuch 49. Das im Kohlen-·estrome geschmolzene Tellur des anderen Teiles wurde im Wasserstoffstrome imiert und das Tetrabromid nach der Darstellung ebenfalls sublimiert. = 127.63.

Fraktion II, Versuch 50. Das Tellur wurde im Wasserstoffstrome geaolzen und ins Tetrabromid übergeführt, dieses aber nicht sublimiert. = 137.72.

Fraktion IV, Versuch 51. Das Tellur wurde im Wasserstoffstrome subert und das Tetrabromid ebenfalls sublimiert Te = 127.71.

Fraktion IX, Versuch 52. Das nicht sublimierte Tetrabromid gab Te = 128.88. such 53. Das Bromid wurde nunmehr so lange sublimiert, bis es ein unzert sublimierendes Produkt gab. Te = 127.57.

Überblicken wir die gefundenen Resultate, so fällt zunächst , dafs die drei Versuche 49, 51 und 53, bei welchen das rabromid sublimiert worden war, genau zur gleichen Zahl ren, die identisch ist mit der schon früher im sublimierten Tetramid in einer Reihe von Versuchen, sowie auch im Dioxyd ge-lenen Zahl 127.6, während die drei Versuche 48, 50 und 52, welchen das Tetrabromid nicht sublimiert worden war, entlich höhere Atomgewichte ergeben. Dazu kommt noch, dafs drei zur gleichen Zahl 127.6 führenden Versuche weit auseinerliegenden Fraktionen, nämlich I, IV und IX angehören und lich, dafs bei denjenigen Fraktionen (I und IX), bei welchen rhaupt sublimiertes und nichtsublimiertes Tetrabromid gleichig untersucht wurde, das erstere 127.6, das letztere wesentlich ere Zahlen lieferte, so dafs die Sublimation allein eigentlich

---

[1] Ich bemerke, dafs bei Versuch 48 und 49 S. 496 nicht angegeben ist, las Tetrabromid sublimiert wurde oder nicht. Es folgt dieses aber ganz weideutig aus Seite 498, wo diese beiden Versuche unter denjenigen aufget sind, bei welchen das Tetrabromid nicht sublimiert, beziehungsweise subert worden war.

ebenso grofse Unterschiede innerhalb der einzelnen Fraktionen bewirkte, wie der gesamte Fraktionierungsverlauf bei den verschiedenen Fraktionen. Liegt es da nicht nahe zu vermuten, dafs die höheren Atomgewichte lediglich dadurch bewirkt sein möchten, dafs das Tetrabromid nicht sublimiert wurde und anzunehmen, dafs das nicht sublimierte Tetrabromid eine Verunreinigung enthielt, welche erst durch die Sublimation entfernt wurde? Um nun diese Verunreinigung zu ermitteln, ist zunächst zu sehen, wie BRAUNER überhaupt das Tetrabromid darstellte.[1] Er bereitete sich dasselbe stets dadurch, dafs er Tellur mit überschüssigem Brom behandelte. Dabei wird jedoch ein Teil des Tellurs durch das Tetrabromid eingeschlossen und bleibt der Einwirkung des Broms entzogen. Wie er selbst angiebt, entsteht sodann beim Erhitzen aus dem eingeschlossenen Tellur und einem Teile des Tetrabromids eine entsprechende Menge Dibromid. Um nun dieses eingeschlossene Dibromid zu entfernen, wurde die das Tetrabromid enthaltende Röhre evakuiert und im Luftbade auf 200° erhitzt. Nach BRAUNER läfst sich bei dieser Temperatur das Dibromid aus dem Tetrabromid durch fraktionierte Sublimation entfernen, da sich das erstere vollständig verflüchtigt, das letztere aber im Rohre zurückbleibt, denn das Dibromid schmilzt zwar erst bei ca. 200° und siedet im Vakuum bei etwa 280°, sublimiert aber schon bei 200°. Trotzdem glaube ich annehmen zu dürfen, dafs das erwähnte Erhitzen des Tetrabromids keine volle Garantie dafür bietet, dafs das von grofsen Mengen von Tetrabromid umhüllte Dibromid vollständig entfernt worden sei. Doch hat BRAUNER in allen Fällen das so gewonnene Tetrabromid durch Steigerung der Temperatur auf über 300° im Vakuum sublimiert und dadurch jedenfalls auch die noch etwa vorhandenen Spuren von Dibromid vollständig entfernt, nur nicht in den Versuchen 48, 50 und 52. Ich halte mich daher zur Annahme berechtigt, dafs gerade diese einzigen drei Versuche, welche aus dem Tetrabromid ein höheres Atomgewicht ergeben, nicht genügend einwurfsfrei seien, weil gerade bei ihnen die sonst immer angewandte Vorsichtsmafsregel unterlassen wurde. Wenn darum BRAUNER hervorhebt, dafs diese drei Versuche zu sehr von den übrigen abweichen, als dafs sich ihre Differenzen durch blofse Versuchsfehler erklären liefsen, so kann ich dem nur beistimmen, mufs aber betonen, dafs von ihm die andere Möglichkeit, dafs vielleicht das Ausgangsmaterial nicht

[1] l. c. S. 477.

einwurfsfrei gewesen sein könnte, gar nicht in Betracht gezogen wurde.

Unter anderen Eigenschaften besitzt nun das Tellurdibromid nach BRAUNER auch folgende: 1. Sein Dampf ist schön dunkelviolett; 2. in konz. Weinsäure löst es sich zum Teil mit grünlichbrauner Farbe auf; 3. beim Verdünnen mit Wasser wird das Tellur zur Hälfte als feines Pulver abgeschieden, zur anderen Hälfte geht es ins Tetrabromid über.[1] Enthielten die zu den Versuchen 48, 50 und 52 angewandten Tetrabromide nun thatsächlich Dibromid, dann müssen sich diese Eigenschaften — soweit sie überhaupt beschrieben sind — auch in diesen Tetrabromiden finden lassen. Thatsächlich schreibt nun BRAUNER bei Versuch 50: „...Das Tetrabromid selbst wurde nicht sublimiert, da es sich hierbei unter Entwickelung von violetten Dämpfen sehr leicht zersetzt. Seine Lösung in Weinsäure war nicht rein gelb,[2] sondern grünlichbraun.“ Bei Versuch 52 heifst es: „Im Vakuum läfst es sich absolut nicht ohne Zersetzung sublimieren. In Weinsäure oder Zitronensäure wird es mit grünlichbrauner Farbe gelöst und aus der Lösung scheidet sich nach einiger Zeit etwas freies Tellur ab.“ Wurde nun das Bromid, welches beim letztgenannten Versuche (52) die höhere Zahl ergeben hatte, im Vakuum so lange sublimiert, bis es ein unzersetzt sublimierendes Produkt lieferte, dann führte es in bester Übereinstimmung mit den anderen Versuchen in Versuch 53 ohne weitere Destillation des Tellurs im Wasserstoffstrome — die BRAUNER für notwendig hält — zur Zahl 127.57, ein unzweideutiges Zeichen, dafs es nur an dieser Sublimation des fertigen Tetrabromids gefehlt hatte.

Endlich ist noch folgendes zu beachten: BRAUNER wandte zu seinen Fraktionierungsversuchen mit Ammoniak im Wasserstoffstrome destilliertes Tellur an. („Ich nahm mein reinstes im Wasserstoffstrome destilliertes Tellur...“). Sein Ausgangsprodukt besafs also, wie schon seine früheren Versuche mit dem sublimierten Tetrabromid und dem Dioxyd ergeben hatten, ein Atomgewicht von 127.6. Er glaubt nun diese mit dem periodischen Gesetze nicht vereinbare Zahl auf Grund der im Vorhergehenden beschriebenen Fraktionierungsversuche erklären zu können und schreibt:[3] „.... Aus dem

---

[1] $2TeBr_2 = Te + TeBr_4$.
[2] Die Lösung des reinen Tetrabromids ist gelb. Auch sein Dampf ist gelb.
[3] l. c. S. 502.

Verlaufe der Fraktionierung mit Ammoniak folgt, dafs dem Tellur mindestens zwei Körper beigemengt sind, da sich sonst an einem Ende der Reihe kleinere Zahlen hätten ergeben müssen." Folgende Überlegung wird jedoch zeigen, dafs die Fraktionierungsversuche dieses nicht beweisen. Sind dem Tellur fremde Elemente von höherem Atomgewichte beigemengt, dann mufs es selbst ein niedrigeres besitzen als 127.6 und zwar auf Grund des periodischen Gesetzes am wahrscheinlichsten 123—124. Wird nun ein Gemenge vom mittleren Atomgewicht 127.6 mit Erfolg fraktioniert, dann ist klar, dafs ein Teil der Fraktionen Atomgewichte über 127.6 und ein Teil Atomgewichte unter 127.6 geben mufs. Nun fand aber Brauner bei seiner Fraktionierung nur Zahlen, die gleich sind 127.6 oder wesentlich höher. Von den voneinander entfernt liegenden vier Fraktionen, die überhaupt untersucht wurden, ergab keine einzige eine niedrigere, obwohl gerade der Beweis für ein kleineres Atomgewicht des Tellurs darin liegen würde. Ich glaube darum, dafs die Annahme, die nicht sublimierten Tetrabromide hätten Dibromid enthalten, die Resultate bei der Fraktionierung mit Ammoniak besser erklären, als die Annahme fremder Elemente im Tellur, denn ist meine Vermutung richtig, dann konnte Brauner, wie es auch thatsächlich der Fall war, nur Zahlen finden, die entweder gleich 127.6 oder höher sind. Da somit sämtliche einwurfsfreie Tetrabromide in den verschiedenen Fraktionen (I, IV und IX) genau zur gleichen Zahl 127.6 führen, ergiebt sich, dafs diese Versuche nicht für die Anwesenheit fremder Elemente im Tellur, sondern vielmehr für seine Einheitlichkeit sprechen.

3. Die Zusammengesetztheit seines Tellurs folgert Brauner auch daraus, dafs die Analysen der Dibromide, welche auf verschiedene Weise dargestellt waren, verschiedenen Bromgehalt und damit auch verschiedene Atomgewichtszahlen ergaben, die sämtlich viel höher liegen als 127.6.

Versuch 54. Das Dibromid wurde im Kohlensäurestrome sublimiert. Gefundener Bromgehalt 55.14%.

Versuch 55. Das Dibromid wurde im Vakuum sublimiert. Gefundener Bromgehalt 54.85%.

Versuch 56. Das Dibromid wurde im Kohlensäurestrome sublimiert. Gefundener Bromgehalt 55.02%.

Versuch 57. Das Dibromid von anderer Darstellung im Kohlensäurestrome sublimiert. Gefundener Bromgehalt 54.658%.

Was zuächst die Eigenschaften des Dibromids betrifft, so schreibt [BRA]UNER über dasselbe: „Es ist ungemein hygroskopisch, so dafs [jed]es Stäubchen an der Luft schnell in schwarzes, festes Tellur, [wel]ches von einem gelben Tröpfchen der wässerigen Tetrabromid[lösu]ng umgeben ist, verwandelt wird.“ Beim ersten Versuche (54) [hei]fst es nun nur: „Das Dibromid wurde . . . . . in einer beider[sei]ts offenen Glasröhre im Kohlensäurestrome bei 210^0 sublimiert.“ [We]lche Vorsichtsmafsregeln — die sonst immer genau beschrieben [sind] — nun weiter ergriffen wurden, um diese so äufserst hygro[sko]pische Substanz vor dem Abwägen vor Berührung mit der Luft [zu] schützen, ist leider nicht angegeben, obwohl eine geringe Wasser[anz]iehung (eventuell gleichzeitig damit verbundener Bromverlust) [die] gefundenen Resultate ebensogut erklärt, wie die Gegenwart fremder [Ele]mente. BRAUNER schreibt nun: „Der Bromgehalt des Tellur[dib]romids, wie er sich aus den obigen mit grofser Vorsicht ausge[füh]rten Analysen ergiebt: Br = 55.14; 54.85; 55.02 und 54.66%, bleibt [wei]ter der auf Grund des Atomgewichtes Te = 127.64 berechneten [Zah]l Br = 56.62% bedeutend zurück, das aus der höchsten Prozent[zah]l 55.14 berechnete Atomgewicht beträgt Te = 130, das aus der [niedrig]nsten Te = 133.“ Betrachten wir die gefundenen Zahlen etwas [genau]er, so differieren die höchste und niedrigste um volle 0.48%. [Die] höchste gefundene Prozentzahl 55.14 differiert aber von [der] für das Atomgewicht 127.64 berechneten Zahl 55.62 (infolge [ein]es Druckfehlers steht 56.62%) ebenfalls um 0.48%, die aus den [V]ersuchen sich ergebenden Zahlen differieren also um ebensoviel [unt]ereinander, wie die höchste gefundene Prozentzahl von der be[rec]hneten. Ich glaube, dafs es hier am nächsten liegt, die gefundenen [Ab]weichungen der Versuche sowohl untereinander als auch von [der] auf das Atomgewicht 127.6 berechneten Zahl auf die Hygro[sko]pizität der Substanz zurückzuführen, um so mehr, da ähnlich [wie] vorher bei den nicht sublimierten Tetrabromiden, sämtliche [Ver]suche übereinstimmend, mit der wahrscheinlichsten Fehlerquelle [ein]e höhere Zahl ergeben als 127.6. BRAUNER zieht jedoch daraus [de]n Schlufs, dafs das Tellur kein einfacher Körper sei und ist offen[bar] der Ansicht, dafs es ihm durch verschiedene Behandlungsweise [der] Dibromide in verschieden vollkommener Weise gelungen sei, [die] fremden Elemente zu entfernen. Jedenfalls hätten dann, um [übe]rhaupt einen Anhaltspunkt zur Beurteilung dafür zu geben, mit [wel]cher Genauigkeit eine so bedenkliche Substanz vermittelst des [ang]ewandten Verfahrens analysiert werden kann, nach der gleichen

Methode immer je zwei Bestimmungen ausgeführt werden müssen, was in keinem einzigen Falle geschah.

4. BRAUNER macht darauf aufmerksam,[1] daſs der durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine salzsaure Lösung von Tellurdioxyd erhaltene Niederschlag (Gemenge von Tellur und Schwefel, da Tellursulfid sich sogleich zersetzt) beim Behandeln mit Schwefelkohlenstoff hartnäckig einige Prozente Schwefel zurückhält und schreibt dieses der Gegenwart von unter diesen Umständen beständige Sulfide bildenden, fremden Elementen zu. Doch scheint mir die bereits von BECKER,[2] der diesen Fall zuerst untersuchte, gegebene Erklärung, daſs das Tellur diesen Schwefel nur mechanisch einschlieſst, vollkommen ausreichend zu sein, da nach Art der Entstehung des Gemenges eine ungemein innige Mischung zu erwarten ist und verweise auf BRAUNER's eigenen Befund,[3] mit welcher Hartnäckigkeit gefälltes Tellur Schwefelsäure, Tellurdichlorid, namentlich aber Dibromid zurückhält.

5. Gelegentlich seiner Versuche zur Oxydation des Tellurs mit Königswasser bemerkt BRAUNER:[4] „Ich fand jedoch, daſs ...... das im Kolben hinterbleibende „Tellurdioxyd“ beim Auflösen in Salzsäure einen geringen selbst beim Kochen darin unlöslichen Rückstand hinterläſst.“ Bei einer anderen Gelegenheit schreibt er:[5] „Die fein pulverisierte Masse (von Tellurdioxyd) wurde mit destillierter Salzsäure gekocht. Dabei geht das Tellurdioxyd leicht in Lösung, unter Zurücklassen einer geringen Menge eines unlöslichen, weiſsen Pulvers. Das letztere geht beim Kochen mit viel überschüssiger Salzsäure in Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten oder teilweisen Verdampfen der Säure wieder ab. Die von diesem Pulver — das wegen seiner geringen Menge keine eingehende Prüfung gestattete — getrennte Lösung . . . .“ BRAUNER hatte sich dabei sein Dioxyd durch Lösen von Tellur in Königswasser und darauffolgendes wiederholtes Eindampfen mit Salpetersäure in Glasgefäſsen bereitet. Ich habe dazu nur zu bemerken, daſs sich mein aus Tellursäure nach dem Seite 207 angegebenen Verfahren unter ausschlieſslicher Benutzung von Platingefäſsen bereitetes Tellurdioxyd sehr leicht und vollkommen klar auch in kalter Salzsäure löst.

---

[1] l. c. S. 501.
[2] *Lieb. Ann.* (1876) **180**, 260.
[3] l. c. S. 474 und 500.
[4] l. c. S. 464.
[5] l. c. S. 495.

Fasse ich darum die bisherigen Resultate nochmals in Kürze zusammen, dann sind sie folgende: Sämtliche vollkommen einwurfsfreie Bestimmungen des Atomgewichtes des Tellurs führen bei den verschiedensten Verbindungen desselben ($TeBr_4$; TeO_2; allen drei Tellursäuren) mit sehr guter Übereinstimmung zu einer Zahl von etwa 127.6, alle Bestimmungen, die eine niedrigere und alle, welche eine höhere Zahl liefern, sind nicht genügend einwurfsfrei, sei es bezüglich der angewandten Methoden, sei es bezüglich des Ausgangsmaterials und wir haben keinen greifbaren, auf solide Experimente gestützten Grund zu zweifeln, daſs das Tellur vom Atomgewichte 127.6 wirklich ein einheitliches Element sei.

Hypothese von Retgers.

Um das höhere Atomgewicht des Tellurs zu erklären ohne fremde Elemente zu Hilfe zu nehmen und ohne mit dem periodischen Gesetze in Konflikt zu geraten, stellte vor einiger Zeit Retgers eine andere Ansicht auf. Er suchte nämlich den Wahrscheinlichkeitsbeweis zu erbringen, daſs das Tellur ganz gut als Platinmetall betrachtet und somit hinter das Jod gestellt werden könne und faſste schlieſslich folgende Punkte als für die Zugehörigkeit des Tellurs zur Platingruppe sprechend zusammen:[1]

1. Der auffallende Mangel an Isomorphie zwischen Kaliumtellurat und Kaliumsulfat.

2. Die Isomorphie (resp. Isodimorphie) zwischen Kaliumtellurat und Kaliumosmiat.

3. Der Mangel an Mischfähigkeit zwischen Schwefel und Tellur, während Schwefel und Selen sich leicht mischen.

4. Die Neigung zu zahlreichen chemischen Verbindungen zwischen Schwefel und Tellur, welche Neigung nicht vorkommt bei Schwefel und Selen.

5. Die Stellung des Tellurs (Atomgewicht $=128$) im periodischen System.

ad 1. Da sich die Frage auf dem von Retgers benutzten mikroskopischen Wege überhaupt nicht mit Sicherheit entscheiden läſst, stellte ich Versuche in gröſserem Maſsstabe an. Lösungen von schwefel-, chrom-, molybdän- und wolframsaurem Kali wurden mit tellursaurem Kali versetzt und der langsamen Krystallisation bei Zimmertemperatur überlassen. In keinem Falle waren Mischkry-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **12**, 596.

stalle zu beobachten. Die Krystalle der ersteren enthielten kein Tellur und die Krystalle des tellursauren Kali waren frei von Schwefel-, Chrom-, Molybdän- und Wolframsäure. Doch sollen die Versuche bei verschiedenen Temperaturen fortgesetzt werden.

ad. 2. Die Isomorphie zwischen Kaliumtellurat und -osmiat beweist nichts für eine Zugehörigkeit des Tellurs zur Platingruppe, denn auch die Kalisalze der Schwefel-, Selen-, Chrom-, Molybdän- und Wolframsäure sind nach Retgers isomorph mit dem entsprechenden Salze des unter dem Osmium stehenden Eisens.

Übrigens könnte man mit den beiden ersten von Retgers angeführten Gründen geradesogut die Zugehörigkeit des Eisens zur Schwefelgruppe wahrscheinlich machen, denn es besteht

1. ein auffallender Mangel an Isomorphie zwischen Kaliumferrat, -rutheniat und -osmiat.

2. Isomorphie zwischen Kaliumferrat und dem entprechenden Sulfat u. s. w.

Damit läfst sich also offenbar zu viel beweisen. Retgers bestreitet [1] die Ansicht Muthmanns, dafs wenn es gelänge, ein wasserfreies Kaliumtellurat darzustellen, dasselbe isomorph wäre mit Kaliumsulfat und behauptet, es wäre vielmehr isomorph mit wasserfreiem Osmiat. Mir erscheint es am natürlichsten auf Grund der Isomorphie des Kaliumferrats (aus Gruppe VIII) mit dem Sulfat (aus Gruppe VI) anzunehmen, dafs überhaupt alle wasserfreien Salze beider Gruppen des periodischen Systems eine einzige grofse isomorphe Reihe bilden würden. Doch will ich mich, da bereits eine experimentelle Untersuchung der Isomorphieverhältnisse des Tellurs im Gange ist, auf theoretische Erörterungen nicht einlassen.

ad 3. Retgers glaubt gefunden zu haben, dafs sich Tellur in Jodmethylen löse. [2] Da nach ihm nunmehr ein gemeinsames Lösungsmittel für Schwefel und Tellur vorhanden sein soll, stellte er Versuche zur Gewinnung von Mischkrystallen beider derart an, dafs er gleichzeitig Schwefel und Tellur in Jodmethylen löste. Es ergab sich dabei, dafs sich die Schwefelkrystalle in ihrer Farbe durchaus nicht ändern, dafs sie also sich frei von Tellur ausscheiden. Daraus zieht Retgers den Schlufs, dafs Schwefel sich mit Tellur nicht isomorph mische. Herr Professor Muthmann hat nun diese Angabe kontrolliert und mich beauftragt hier mitzuteilen, dafs sich

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **12**, 596 Anmerk.

[2] *Diese Zeitschr.* (1893) **3**, 394; *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **11**, 335.

reines Tellur in reinem Jodmethylen nicht im geringsten löst. Da bekanntlich Jodmethylen sehr leicht freies Jod, welches jedoch im Jodmethylen gelöst bleibt, abscheidet, so ist es wahrscheinlich, dafs in den von Retgers untersuchten Fällen das Tellur als Jodtellur in Lösung ging. Wird nämlich jodhaltiges Jodmethylen angewendet, dann tritt thatsächlich die von Retgers angegebene Dunkelfärbung mit Tellur ein. Dampft man jedoch die Lösung zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand, so entwickeln sich daraus reichliche Joddämpfe. Eine nähere Besprechung dieser Verhältnisse sowie der Mischbarkeit von Schwefel, Selen und Tellur überhaupt, behält sich Herr Professor Muthmann für eine demnächst erscheinende Publikation vor.

ad 4. Bekanntlich zeigte Becker,[1] dafs sich Tellurdisulfid und -trisulfid sofort zersetzen, da sich den beim Einleiten von Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlägen fast sämtlicher Schwefel mit Schwefelkohlenstoff entziehen läfst. Sehr schön läfst sich nach meinem Befunde die aufserordentliche Unbeständigkeit des Tellursulfids erkennen, wenn man eine Lösung von sulfotellurigsaurem Salze mit Salzsäure versetzt. Es entsteht ein hellroter, flockiger Niederschlag, der aber momentan dunkelt und braunschwarz und schliefslich (sofort beim Erhitzen) schwarz wird. Auch die Sulfosalze sind wenig beständig, namentlich das sulfotellurigsaure Ammoniak. Über Schwefelsäure zersetzt es sich vollständig. Versucht man die Lösung desselben von ausgeschiedenem Tellur abzufiltrieren, so scheidet sich bei Berührung mit der Luft sofort wieder solches ab. Endlich scheint es, dafs die Tellursäure auch in alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff reduziert wird, so dafs die auf diese Weise dargestellt angegebenen Sulfotellurate wahrscheinlich Sulfotellurite sind. Jedenfalls steht soviel fest, dafs von einer „Neigung“ des Tellurs zu zahlreichen Schwefelverbindungen nicht gesprochen werden kann. Die Sulfosalze aber, die das Tellur thatsächlich bildet, sind nicht beständiger als andere Verbindungen nahe verwandter Elemente, wie z. B. die Verbindungen der Halogene untereinander.

ad 5. Dafs das Tellur wirklich ein höheres Atomgewicht besitze als das Jod, scheint mir allerdings nicht mehr zweifelhaft.

Um nun gleich ein Bild zu geben, wie das Tellur in seine neue Stelle pafst, bringt Retgers folgende Tabelle:[2]

---

[1] Becker, *Lieb. Ann.* (1876) **180**, 260. Vergl. Brauner, *l. c.* S. 501

[2] *Zeitschr. phys. Chemie* (1891) **8**, 73.

stalle zu beobachten. Die Krystalle der ersteren enthielten kein Tellur und die Krystalle des tellursauren Kali waren frei von Schwefel-, Chrom-, Molybdän- und Wolframsäure. Doch sollen die Versuche bei verschiedenen Temperaturen fortgesetzt werden.

ad. 2. Die Isomorphie zwischen Kaliumtellurat und -osmiat beweist nichts für eine Zugehörigkeit des Tellurs zur Platingruppe, denn auch die Kalisalze der Schwefel-, Selen-, Chrom-, Molybdän- und Wolframsäure sind nach Retgers isomorph mit dem entsprechenden Salze des unter dem Osmium stehenden Eisens.

Übrigens könnte man mit den beiden ersten von Retgers angeführten Gründen geradesogut die Zugehörigkeit des Eisens zur Schwefelgruppe wahrscheinlich machen, denn es besteht

1. ein auffallender Mangel an Isomorphie zwischen Kaliumferrat, -rutheniat und -osmiat.

2. Isomorphie zwischen Kaliumferrat und dem entprechenden Sulfat u. s. w.

Damit läfst sich also offenbar zu viel beweisen. Retgers bestreitet [1] die Ansicht Muthmanns, dafs wenn es gelänge, ein wasserfreies Kaliumtellurat darzustellen, dasselbe isomorph wäre mit Kaliumsulfat und behauptet, es wäre vielmehr isomorph mit wasserfreiem Osmiat. Mir erscheint es am natürlichsten auf Grund der Isomorphie des Kaliumferrats (aus Gruppe VIII) mit dem Sulfat (aus Gruppe VI) anzunehmen, dafs überhaupt alle wasserfreien Salze beider Gruppen des periodischen Systems eine einzige grofse isomorphe Reihe bilden würden. Doch will ich mich, da bereits eine experimentelle Untersuchung der Isomorphieverhältnisse des Tellurs im Gange ist, auf theoretische Erörterungen nicht einlassen.

ad 3. Retgers glaubt gefunden zu haben, dafs sich Tellur in Jodmethylen löse.[2] Da nach ihm nunmehr ein gemeinsames Lösungsmittel für Schwefel und Tellur vorhanden sein soll, stellte er Versuche zur Gewinnung von Mischkrystallen beider derart an, dafs er gleichzeitig Schwefel und Tellur in Jodmethylen löste. Es ergab sich dabei, dafs sich die Schwefelkrystalle in ihrer Farbe durchaus nicht ändern, dafs sie also sich frei von Tellur ausscheiden. Daraus zieht Retgers den Schlufs, dafs Schwefel sich mit Tellur nicht isomorph mische. Herr Professor Muthmann hat nun diese Angabe kontrolliert und mich beauftragt hier mitzuteilen, dafs sich

---

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **12**, 596 Anmerk.

[2] *Diese Zeitschr.* (1893) **3**, 394; *Zeitschr. phys. Chem.* (1893) **11**, 335.

Die grofse Verwandtschaft der Schwefelgruppe zu den Schwermetallen tritt auch beim Tellur auf das Entschiedenste hervor, und gerade sie ermöglichte es mir, das Dioxyd bei Gegenwart von Silber im Wasserstoffstrome bei Glühhitze zu reduzieren, obwohl das Tellur schon unter 300° zu verdampfen beginnt. Auch bezüglich seiner Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, bezüglich seines Atomvolumens reiht es sich unbedingt der Schwefelgruppe an und entfernt sich dadurch ebensoweit von den Platinmetallen. Wenn das Tellur als Element metallisch ist, so besitzt dafür auch das Selen eine metallische Modifikation und wenn ein basisches Tellursulfat existiert, so giebt es auch ein basisches Antimonsulfat, die beide als bester Beweis für ihre Unbeständigkeit schon durch Wasser zersetzt werden. Die wenigen metallischen Eigenschaften, die das Tellur besitzt, erklären sich vollkommen ausreichend durch sein höheres Atomgewicht und obwohl es in vielen Beziehungen von Schwefel und Selen abweicht, so zeigt sich doch ihre Zusammengehörigkeit gerade in den einfachsten und am meisten charakteristischen Verbindungen.

Wie bereits erwähnt, beschäftigte ich mich anfangs mit der Untersuchung der tellursauren Salze. Da mich jedoch bald die Atomgewichtsbestimmung vollständig in Anspruch nahm, mufste ich dieselbe für einige Zeit beiseite legen. Das tellursaure Kalium $K_2TeO_4 + 5H_2O$ erhielt ich bereits in sehr schönen, monoklinen Krystallen, die von Herrn Professor Muthmann gemessen wurden. Auch das sulfotellurigsaure Kalium K_2TeS_3 gestattet nähere krystallographische Untersuchung.

Ich bitte, mir die Bearbeitung des Tellurs nach den in dieser Abhandlung beschriebenen neuen Methoden noch für einige Zeit überlassen zu wollen.

Vorliegende Untersuchung wurde im chemischen Laboratorium des mineralogischen Instituts der Universität zu München ausgeführt. Es ist mir angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. P. Groth für die besonderen Vergünstigungen, welche mir behufs einwurfsfreier Durchführung der Atomgewichtsbestimmung gewährt wurden, sowie Herrn Professor Dr. W. Muthmann, auf dessen Veranlassung die Untersuchung unternommen wurde, für gütigst erteilte Ratschläge meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. August 1895.

Über Ozonbildung.

Von

Otto Brunck.

Vor zwei Jahren habe ich eine vorläufige Mitteilung[1] gemacht über die Bildung von Ozon bei hohen Temperaturen. Genötigt, eine längere Unterbrechung meiner Arbeiten auf diesem Gebiete eintreten zu lassen, bin ich erst jetzt in der Lage, eingehender über meine diesbezüglichen Versuche zu berichten.

Veranlafst wurden dieselben durch die Beobachtung, dafs der in üblicher Weise aus einem Gemenge von Braunstein und chlorsaurem Kali entwickelte Sauerstoff seinen eigentümlichen chlorähnlichen Geruch sowie die Fähigkeit, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, auch nach dem Waschen mit starker Kalilauge beibehält. Meine Vermuthung. diese Eigenschaften des Sauerstoffs könnten durch einen Gehalt an Ozon bedingt sein, bestätigte sich in der Folge.

Die Bildung von Ozon beim Auftreten von Sauerstoff im status nascens ist bereits in zahlreichen Fällen beobachtet worden, aber stets bei gewöhnlicher oder wenigstens nicht sehr erhöhter Temperatur, so dafs Houzeau die Ansicht aussprechen konnte, dafs Ozon überall da auftrete, wo Sauerstoff bei niedriger Temperatur frei werde, dafs aber aus chlorsaurem Kali, Braunstein etc. ozonhaltiger Sauerstoff nicht erhalten werden könne. Die von Schönbein gemachte Beobachtung, dafs auch der durch Erhitzen von Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Bleisuperoxyd erzeugte Sauerstoff Jodkaliumstärkepapier bläue, wurde auf einen geringen Gehalt des Gases an Chlor zurückgeführt.

Es handelte sich nun in erster Linie darum, den Nachweis zu führen, dafs Ozon bei der Zersetzungstemperatur des mit Braunstein gemengten Chlorates, welche bei etwa 300° liegt, überhaupt noch existenzfähig sei. Andrews[2] giebt die Zersetzungstemperatur des Ozons auf 237° an, Andrews und Tait[3] später auf 270°. Marig-

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1790.

[2] *Pogg. Ann.* **98**, 452.

[3] *Pogg. Ann.* **112**, 249.

ıc erhitzte das Ozon behufs vollständiger Zerstörung auf 300—400°. as aus Kaliumpermanganat und Schwefelsäure erhaltene Ozon soll reits bei 150°, das aus Baryumsuperoxyd und Schwefelsäure erzeugte gar schon bei 75° zerfallen (HOUZEAU). Wenn auch das Ozon, einer mperatur von 300° ausgesetzt, in gewöhnlichen Sauerstoff umgeındelt werden kann, so bedarf es doch der längeren Einwirkung r Hitze, um diesen Zweck vollständig zu erreichen. Vorübergehend rmag es jedoch, wie aus den folgenden Versuchen hervorgeht, it höhere Temperaturen auszuhalten, ohne vollständige Zersetzung erleiden.

Sauerstoff, einer Bombe entnommen, wurde in einer SIEMENS'hen Röhre mit Hilfe der stillen Entladung ozonisiert, wobei ein ıs mit 4—5 Volumprozent Ozon resultierte. Wurde dieses in langmem Strome durch eine weite Verbrennungsröhre von 40 cm nge, welche in einem cylindrischen, liegenden Luftbade auf 350° ıitzt wurde, geleitet, so passierten etwa 20% des Ozons unzersetzt Röhre. Auch als diese, mit Porzellanscherben gefüllt, im Ofen zur beginnenden Rotglut erhitzt wurde, entging fast die gleiche nge Ozon beim langsamen Hindurchleiten des Gasstromes der rsetzung. — Danach dürfte der Annahme der Existenz von Ozon Temperaturen oberhalb 300° kein hindernder Grund mehr im ege stehen.

Bereits in meiner ersten Mitteilung[1] glaube ich den Beweis ührt zu haben, dafs die Eigenschaften des aus einem Gemenge ı Braunstein und chlorsaurem Kali entwickelten Sauerstoffs thathlich durch einen Gehalt an Ozon und nicht durch Chlor bedingt d. Dies hat inzwischen MC LEOD[2] bestritten und berichtet über rsuche, welche das Gegenteil beweisen sollen. Bevor ich nun f meine eigenen Versuche eingehe, möchte ich diejenigen MC LEODS lerlegen. Derselbe hatte nämlich bereits vor mehreren Jahren[3] ıe Erklärung zu geben versucht über die mutmafsliche Wirkung s Mangansuperoxyds bei der Sauerstoffentwickelung. Danach ll die Entwickelung von Sauerstoff beim Erhitzen eines Gemenges n Mangansuperoxyd und chlorsaurem Kali nach folgenden Reaknen verlaufen:

$$2MnO_2 + 2KClO_3 = K_2Mn_2O_8 + Cl_2 + O_2$$
$$K_2Mn_2O_8 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$
$$K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KCl + MnO_2 + O_2.$$

[1] *l. c.* [2] *Chem. Soc.* (1893/94). Nr. 133.

[3] *Chem. Soc.* (1889). Nr. 184.

15*

Über Ozonbildung.

Von

Otto Brunck.

Vor zwei Jahren habe ich eine vorläufige Mitteilung[1] gemacht über die Bildung von Ozon bei hohen Temperaturen. Genötigt, eine längere Unterbrechung meiner Arbeiten auf diesem Gebiete eintreten zu lassen, bin ich erst jetzt in der Lage, eingehender über meine diesbezüglichen Versuche zu berichten.

Veranlafst wurden dieselben durch die Beobachtung, dafs der in üblicher Weise aus einem Gemenge von Braunstein und chlorsaurem Kali entwickelte Sauerstoff seinen eigentümlichen chlorähnlichen Geruch sowie die Fähigkeit, Jodkaliumstärkepapier zu bläuen, auch nach dem Waschen mit starker Kalilauge beibehält. Meine Vermuthung, diese Eigenschaften des Sauerstoffs könnten durch einen Gehalt an Ozon bedingt sein, bestätigte sich in der Folge.

Die Bildung von Ozon beim Auftreten von Sauerstoff im status nascens ist bereits in zahlreichen Fällen beobachtet worden, aber stets bei gewöhnlicher oder wenigstens nicht sehr erhöhter Temperatur, so dafs Houzeau die Ansicht aussprechen konnte, dafs Ozon überall da auftrete, wo Sauerstoff bei niedriger Temperatur frei werde, dafs aber aus chlorsaurem Kali, Braunstein etc. ozonhaltiger Sauerstoff nicht erhalten werden könne. Die von Schönbein gemachte Beobachtung, dafs auch der durch Erhitzen von Silberoxyd, Quecksilberoxyd und Bleisuperoxyd erzeugte Sauerstoff Jodkaliumstärkepapier bläue, wurde auf einen geringen Gehalt des Gases an Chlor zurückgeführt.

Es handelte sich nun in erster Linie darum, den Nachweis zu führen, dafs Ozon bei der Zersetzungstemperatur des mit Braunstein gemengten Chlorates, welche bei etwa 300° liegt, überhaupt noch existenzfähig sei. Andrews[2] giebt die Zersetzungstemperatur des Ozons auf 237° an, Andrews und Tait[3] später auf 270°. Marig-

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 1790.
[2] *Pogg. Ann.* **98**, 452.
[3] *Pogg. Ann.* **112**, 249.

dem Luftbade herausragenden Teile der Röhre in geräumigen Porzellanschiffchen befindliche Substanz allmählich in das auf die Zersetzungstemperatur erhitzte Luftbad einzuschieben und so in kleinen Portionen zu zersetzen. Erhitzt man nämlich gröfsere Mengen des Gemisches auf einmal, so wird die Gasentwickelung so heftig, dafs die Absorption eine unvollständige ist, ja sogar die Absorptionsflüssigkeit teilweise aus dem Gefäfse herausgeschleudert wird. Durch den ganzen Aparat wurde ein Luftstrom geleitet, um auch die letzten Reste des entwickelten Gases durch die Vorlagen zu treiben. Zur Verwendung kam feinster gemahlener Pyrolusit und sechsmal umkrystallisiertes Kaliumchlorat, welche im Verhältnisse 2 : 1 gemengt wurden. Obwohl ein solches Gemenge bereits weit unter 300° beginnt, Sauerstoff zu entwickeln, wird die Hauptmenge des Gases doch erst bei ca. 300° entbunden, weshalb die Temperatur der Sicherheit wegen am Schlusse bis 320° gesteigert wurde. Dafs eine Temperaturerhöhung bis zum Siedepunkt des Quecksilbers ohne Einflufs auf den Verlauf der Reaktion ist, jedenfalls das Entstehen von freiem Chlor nicht begünstigt, wird sich aus den weiter unten zu beschreibenden Versuchen ergeben.

Auf diese Weise wurden aus 11,58 g des Gemisches nach dem Ansäuern der Silberlösung 0,00092 g Chlorsilber erhalten, entsprechend 0,00022 g Chlor.

Zur Bestimmung des freien Alkalis im Rückstande, der aus einer lockeren, porösen Masse bestand, wurde derselbe mit heifsem Wasser ausgezogen und der Auszug in einer Platinschale stark konzentriert. Derselbe färbte sehr empfindliches Lakmuspapier erst bei längerer Einwirkung schwach blau. Da unter diesen Umständen auf eine titrimetrische Bestimmung des Alkalis verzichtet werden mufste, versuchte ich, die Menge desselben kolorimetrisch zu ermitteln. Von der Voraussetzung ausgehend, dafs das ursprünglich im wässerigen Auszuge vorhanden gewesene Kaliumhydroxyd beim Eindampfen der Lösung in Kaliumkarbonat übergegangen sei, wurde eine Lösung von Kaliumkarbonat mit bekanntem Gehalte hergestellt und diese schrittweise soweit verdünnt, bis ein Streifen Lakmuspapier nach gleichlanger Einwirkung die gleiche Intensität der Blaufärbung zeigte wie in der zu untersuchenden Flüssigkeit. Der auf diese Weise ermittelte Alkaligehalt war aber achtmal geringer als der aus der gefundenen Chlormenge sich errechnende. Ich vermutete daher, das bestimmte Chlor könne zum Teil von mitgerissenem Chlorkalium herrühren, was folgender Versuch bestätigte.

Hierbei spielt also die Entwickelung von Chlor eine Hauptroll und um seiner Erklärung die wichtigste Stütze zn erhalten, such Mc Leod meine Behauptung durch folgende Versuche zu entkräften

Derselbe erhitzte ein Gemenge von chlorsaurem Kali un Mangansuperoxyd (in welchem Verhältnisse, ist nicht gesagt) in einen Probiercylinder durch Quecksilberdampf und liefs den entwickelte Sauerstoff zwei U-Röhren passieren, deren erste, um mitgerissene Chlorkalium zurückzuhalten, mit Glasperlen gefüllt war, währen die zweite eine ammoniakalische Silberlösung enthielt. Das bein Ansäuern der letzteren erhaltene Chlorsilber bestimmte er und fan seine Menge entsprechend dem Gehalte des im Cylinder verbliebene Rückstandes an freiem Alkali, den er durch Titration mit $^{1}/_{100}$ Nor maloxalsäure unter Anwendung von Lakmus als Indikator ermittelte Leider enthalten die Angaben Mc Leods keine Zahlen über di gefundenen Mengen von Chlor und freiem Alkali.

Bereits in meiner ersten Mitteilung habe ich erwähnt, daſ Marignac versuchte, den Chlorgehalt des aus 50 g chlorsaure Kalis entwickelten Sauerstoffs quantitativ zu bestimmen und dabe nur 3 mg Chlorsilber erhielt, worüber Erdmann und Marchand ihr Verwunderung aussprachen, da die von Marignac gefundenen mini malen Mengen Chlor nicht im Einklang ständen mit dem intensive Geruche des Gases. Auch ich hatte schon bei meinen ersten Ve suchen gefunden, dafs der aus Braunstein und chlorsaurem Ka entwickelte Sauerstoff neben bedeutenden Mengen Ozon auch Spure von Chlor enthalte, dieselben aber wegen ihrer Geringfügigke nicht berücksichtigt, zumal mir damals die Anschauungen Mc Leod über den Zersetzungsprozefs nicht bekannt waren.

Ich habe nun neuerdings versucht, die Menge des im Saue stoffe enthaltenen Chlores quantitativ zu bestimmen. Die Zersetzun des Gemenges wurde nicht in einem durch Dämpfe erhitzten Probie cylinder, sondern in einer weiten Glasröhre vorgenommen, welch durch ein cylindrisches, liegendes Luftbad geführt war, desse Temperatur mittels eines Thermometers mit Kohlensäurefüllun gemessen wurde. Der vordere, ausgezogene Teil der Röhre enthie einen Glaswollpfropf und daran schlofs sich, indem ich der Anorc nung Mc Leods folgte, eine mit Glasperlen gefüllte U-Röhre un dann eine mit ammoniakalischer Silberlösung beschickte Volhar Fresenius'sche Vorlage mit eingeschliffenem Stöpsel. Die Ze setzungsröhre konnte samt den Vorlagen horizontal verschobe werden, wodurch der Vorteil erreicht wurde, die im hinteren, au

dem Luftbade herausragenden Teile der Röhre in geräumigen Porzellanschiffchen befindliche Substanz allmählich in das auf die Zersetzungstemperatur erhitzte Luftbad einzuschieben und so in kleinen Portionen zu zersetzen. Erhitzt man nämlich gröſsere Mengen des Gemisches auf einmal, so wird die Gasentwickelung so heftig, daſs die Absorption eine unvollständige ist, ja sogar die Absorptionsflüssigkeit teilweise aus dem Gefäſse herausgeschleudert wird. Durch den ganzen Aparat wurde ein Luftstrom geleitet, um auch die letzten Reste des entwickelten Gases durch die Vorlagen zu treiben. Zur Verwendung kam feinster gemahlener Pyrolusit und sechsmal umkrystallisiertes Kaliumchlorat, welche im Verhältnisse 2 : 1 gemengt wurden. Obwohl ein solches Gemenge bereits weit unter 300° beginnt, Sauerstoff zu entwickeln, wird die Hauptmenge des Gases doch erst bei ca. 300° entbunden, weshalb die Temperatur der Sicherheit wegen am Schlusse bis 320° gesteigert wurde. Daſs eine Temperaturerhöhung bis zum Siedepunkt des Quecksilbers ohne Einfluſs auf den Verlauf der Reaktion ist, jedenfalls das Entstehen von freiem Chlor nicht begünstigt, wird sich aus den weiter unten zu beschreibenden Versuchen ergeben.

Auf diese Weise wurden aus 11,58 g des Gemisches nach dem Ansäuern der Silberlösung 0,00092 g Chlorsilber erhalten, entsprechend 0,00022 g Chlor.

Zur Bestimmung des freien Alkalis im Rückstande, der aus einer lockeren, porösen Masse bestand, wurde derselbe mit heiſsem Wasser ausgezogen und der Auszug in einer Platinschale stark konzentriert. Derselbe färbte sehr empfindliches Lakmuspapier erst bei längerer Einwirkung schwach blau. Da unter diesen Umständen auf eine titrimetrische Bestimmung des Alkalis verzichtet werden muſste, versuchte ich, die Menge desselben kolorimetrisch zu ermitteln. Von der Voraussetzung ausgehend, daſs das ursprünglich im wässerigen Auszuge vorhanden gewesene Kaliumhydroxyd beim Eindampfen der Lösung in Kaliumkarbonat übergegangen sei, wurde eine Lösung von Kaliumkarbonat mit bekanntem Gehalte hergestellt und diese schrittweise soweit verdünnt, bis ein Streifen Lakmuspapier nach gleichlanger Einwirkung die gleiche Intensität der Blaufärbung zeigte wie in der zu untersuchenden Flüssigkeit. Der auf diese Weise ermittelte Alkaligehalt war aber achtmal geringer als der aus der gefundenen Chlormenge sich errechnende. Ich vermutete daher, das bestimmte Chlor könne zum Teil von mitgerissenem Chlorkalium herrühren, was folgender Versuch bestätigte.

Es wurde in gleicher Weise, wie beschrieben, verfahren, nur dafs die zweite Vorlage anstatt mit Silberlösung mit reinem destilliertem Wasser beschickt wurde. Nachdem etwa die gleiche Menge des Gemisches zersetzt war, wurde der Inhalt der Vorlage in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, wobei ein geringer, weifser Rückstand blieb. In Wasser gelöst gab derselbe mit Silbernitrat eine fast ebenso starke Trübung von Chlorsilber, wie die Silberlösung beim ersten Versuche nach dem Ansäuern mit Salpetersäure. Da alles im Wasser gelöste freie Chlor beim Eindampfen sich verflüchtigt haben mufs, kann die Chlorreaktion nur durch Chlorkalium bedingt sein, welches, trotzdem das Gas ein Glaswollefilter und die mit Perlen gefüllte U-Röhre passiert hatte, mitgerissen worden war. Dadurch findet auch der minimale Gehalt des Rückstandes an freiem Alkali beim ersten Versuche seine Erklärung, indem das in der Silberlösung festgehaltene Chlor hauptsächlich von mitgerissenem Salz herrührte.

Thatsächlich bilden sich also bei der Zersetzung eines Gemisches von Braunstein und chlorsaurem Kali Spuren von freiem Chlor, ebenso wie bei der Zersetzung reinsten chlorsauren Kalis für sich allein; dieselben sind aber quantativ kaum mehr bestimmbar, so dafs ich ihre Gegenwart bei meinen Versuchen vollständig unbeachtet lassen konnte. Jedenfalls sind sie aber nicht Ursache des intensiven Geruches des so entwickelten Sauerstoffs, der, wie auch DUNSTAN in einem Einwurfe auf die Ausführungen MC LEODS bemerkt, mehr an die Oxyde des Chlors als an dieses selbst erinnert.

Folgenden Beweis führt MC LEOD gegen die von mir behauptete Bildung von Ozon bei der Zersetzung an: Er stellte einen zweiten Versuch an unter genau denselben Bedingungen wie das erste Mal, nur dafs die Perlen in der U-Röhre mit einer starken Jodkaliumlösung befeuchtet wurden. Nach bendigter Operation wurde die Jodkaliumlösung angesäuert, ohne dafs jedoch eine Jodausscheidung eintrat. „Ein Beweis, dafs unter den Bedingungen des Experiments Ozon nicht gebildet war“. —

Dafs MC LEOD unter den von ihm eingehaltenen Bedingungen kein Ozon nachweisen konnte, hat für mich nichts Auffallendes. Einmal wird das Ozon zersetzt bei längerer Berührung mit den heifsen Gefäfswänden und noch viel rascher und vollständiger durch das Mangansuperoxyd; will man daher eine Ozonreaktion erhalten, so mufs der Sauerstoff durch einen Luft- oder Kohlensäurestrom möglichst rasch aus dem Zersetzungsgefäfs entfernt werden. Des

weiteren sind Kork- oder Kautschukpfropfen auszuschliefsen, deren Anwendung aus dem Berichte Mc Leods zwar nicht ersichtlich aber doch zu vermuten ist. Überdies scheint derselbe, da er die Zersetzung in einem Reagiercylinder vornimmt, nur mit kleinen Mengen gearbeitet zu haben, wobei die geringen Mengen von Ozon wieder zerstört wurden, bevor sie in das Absorptionsgefäfs gelangten. Dieser Versuch kann also keineswegs als Beweis dafür gelten, dafs beim Erhitzen eines Gemenges von Braunstein und chlorsaurem Kali Ozon nicht gebildet wird. Dagegen beweist er die Abwesenheit von freiem Chlor in dem entwickelten Sauerstoff, weil sonst unter allen Umständen aus der Jodkaliumlösung eine demselben äquivalente Menge von Jod hätte abgeschieden werden müssen, dessen Menge durch Titration mit $^1/_{100}$ normalthioschwefelsaurem Natrium jedenfalls mit viel gröfserer Genauigkeit hätte festgestellt werden können als die des Chlors durch Wägen als Chlorsilber.

Bei Anwendung der gleichen Substanzmengen und Einhaltung derselben Bedingungen wie bei meinem oben beschriebenen Versuche fand ich nach dem Ansäuern der Jodkaliumlösung stets 30—35 mg Jod ausgeschieden, entsprechend 5.5—6.6 mg Ozon. Dieser Jodmenge sind äquivalent 8.4—9.8 mg Chlor; folglich hätten bei meinem ersten Versuche 34—40 mg Chlorsilber erhalten werden müssen anstatt 0.9 mg, wovon überdies der gröfste Teil erwiesenermafsen noch von mitgerissenem Chlorkalium herrührte.

Erhitzt man jedoch den aus Mangansuperoxyd und Chlorkalium bestehenden Zersetzungsrückstand bis zur Zersetzungstemperatur des Superoxyds, also auf 400°, so erleidet das Chlorkalium unter dem Einflusse des freiwerdenden Sauerstoffs und der hohen Temperatur einen erheblichen Zerfall. Die mit Silberlösung beschickte Vorlage wird von Chlorsilber stark getrübt, während das Gemenge deutliche alkalische Reaktion angenommen hat.

Damit glaube ich die Einwürfe Mc Leods zur Genüge widerlegt zu haben und es dürfte die Existenz des Ozons in dem aus Braunstein und chlorsaurem Kali entwickelten Sauerstoffe als erwiesen betrachtet werden.

Nachdem die Natur des riechenden Bestandteiles des auf diese Weise erzeugten Sauerstoffs erkannt war, galt es, die Ursachen und Bedingungen seines Entstehens zu ermitteln. Der nächstliegende Gedanke war nun der:

Überall, wo Sauerstoff im status nascens auftritt, findet auch Ozonbildung statt, aber nicht nur, wie Houzeau annahm, bei nie-

drigen Temperaturen sondern auch bei solchen, welche bei längerer Einwirkung das Ozon zerstören. Werden die Bedingungen des Versuchs so gewählt, dafs das Gas eine schnelle Abkühlung erfährt, so bleibt ein Teil der Ozonmoleküle intakt. Im speziellen Falle begünstigt die Anwesenheit des Mangansuperoxyds die Ozonbildung, indem es die Zersetzungstemperatur des chlorsauren Kaliums herabsetzt. Von diesem Gesichtspunkte aus stellte ich meine weiteren Versuche an, mufste aber bald die Erfahrung machen, dafs derselbe ein falscher sei.

Käufliches Kaliumchlorat liefert beim Erhitzen Sauerstoff, welcher aus Jodkaliumlösung beträchtliche Mengen von Jod ausscheidet. Krystallisiert man das Salz wiederholt um, so wird mit zunehmender Reinheit die Menge des ausgeschiedenen Jods geringer und nach sechsmaligem Umkrystallisieren erhielt ich ein Produkt, welches bei der Zersetzung Sauerstoff lieferte, der zwar noch eine Spur Chlor enthielt, aber frei von Ozon war. Wurde dieses reine Kaliumchlorat nun mit Braunstein gemengt, so wurde der daraus entwickelte Sauerstoff stark ozonhaltig und zwar betrug die Menge des gebildeten Ozons bei Anwendung gleicher Teile der beiden Substanzen 0.3 % des vom Kaliumchlorat abgegebenen Sauerstoffs. Mit zunehmendem Gehalt des Gemisches an Braunstein nahm auch der Ozongehalt des Sauerstoffs zu und betrug bei dem Mischungsverhältnisse 1:25 1.5 % des entwickelten Sauerstoffs, ohne dafs aber die Zersetzungstemperatur eine merkliche Herabsetzung erfahren hätte, vielmehr betrug dieselbe stets etwa 300°. Diese Erscheinung in Verbindung mit der Erwägung, dafs eine Temperatursteigerung von nur 50° nicht die Zerstörung sämtlichen Ozons herbeiführen könne, zumal erwiesenermafsen dasselbe vorübergehend viel höhere Temperaturen ertragen kann, ohne vollständigen Zerfall zu erleiden, machte es wahrscheinlich, dafs dem Mangansuperoxyde eine wichtigere Rolle bei der Ozonbildung zukomme als nur die eines begünstigenden Nebenfaktors. Vielmehr glaubte ich die Ozonquelle im Superoxyde suchen zu müssen.

Erhitzt man Mangansuperoxyd für sich allein auf die Zersetzungstemperatur des Kaliumchlorats, während man gleichzeitig Sauerstoff (aus einer Bombe) darüberleitet, so läfst sich in letzterem beim Austritt aus der Röhre keine Spur von Ozon nachweisen. Steigert man aber die Temperatur bis zu dem Grade, wo das Mangansuperoxyd beginnt sich zu zersetzen — 400° —, so enthält das austretende Gas beträchtliche Mengen von Ozon, das sich schon

durch den Geruch verrät. Erhitzt man das Superoxyd aber in einer sauerstofffreien Atmosphäre, z. B. in einem Kohlensäurestrome, auf seine Zersetzungstemperatur, so läſst sich keine Spur von Ozon nachweisen. *Molekularer Sauerstoff wird also ozonisiert, wenn man ihn über Mangansuperoxd leitet, welches auf seine Zersetzungstemperatur erhitzt ist.* Daſs nun beim Erhitzen des letzteren mit chlorsaurem Kali, wo das Superoxyd mit Sauerstoff im status nascens in Berührung kommt, die Ozonbildung bei erheblich niedrigerer Temperatur, nämlich schon bei 300° stattfindet, und infolge davon auch mit besserer Ausbeute an Ozon, erscheint ganz plausibel.

Diese merkwürdige Eigenschaft des Mangansuperoxyds muſste um so mehr überraschen, als wir bei demselben die Eigentümlichkeit beobachten, daſs es bei gewöhnlicher Temperatur das Ozon mit auſserordentlicher Leichtigkeit zerstört. Auch der durch erhitztes Mangansuperoxyd ozonisierte Sauerstoff wird beim Überleiten über dieselbe Substanz bei gewöhnlicher Temperatur wieder vollständig desozonisiert.

Daſs bei der Ozonisation des Sauerstoffs durch Mangansuperoxyd eine sogenannte Kontaktwirkung vorliege, schien mir ausgeschlossen, vielmehr glaubte ich die Ursache dieser Erscheinung in einem chemischen Prozesse suchen zu müssen. Es ist nun eine bekannte Thatsache, daſs das Übermangansäureanhydrid, welches durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Kaliumpermanganat entsteht, schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoffbläschen entwickelt, welche so reich an Ozon sind, daſs organische Substanzen, z. B. Äther sich daran entzünden. Was lag nun näher als der Gedanke, der Ozonbildungsprozeſs beim Erhitzen von Mangansuperoxyd in einer Sauerstoffatmosphäre verlaufe in der Weise, daſs vorübergehend ein höheres Oxyd des Mangans — es muſs janicht gerade Mn_2O_7 sein — gebildet werde, das sofort wieder zerfällt in Mangansuperoxyd und Sauerstoff, der zum Teil als Ozon abgespalten wird. Daſs bei der hohen Temperatur und der Anwesenheit von Mangansuperoxyd nur ein kleiner Teil des Ozons der Umwandlung in gewöhnlichen Sauerstoff entgeht, ist leicht verständlich.

Ich suchte nun nach analogen Verhältnissen bei anderen Metallen und fand, daſs die Eigenschaft, in der Hitze Sauerstoff in Ozon zu verwandeln, durchaus nicht auf das Mangansuperoxyd beschränkt ist; vielmehr kommt sie einer ganzen Reihe von Metalloxyden zu, welche ihren Sauerstoff beim Erhitzen ganz oder teilweise verlieren.

Wie das Superoxyd des Mangans verhalten sich die Oxyde des Kobalts, Nickels, Silbers, Quecksilbers und noch andere, deren Reaktionen gegenüber Sauerstoff im experimentellen Teile beschrieben werden sollen. Es handelte sich nun noch darum, zur Beweisführung für die oben ausgesprochene Ansicht über den Ozonbildungsprozefs beim Mangan ein Metall zu finden, das ein Oxyd bildet, welches sich verhält wie das Mangansuperoxyd, von dem aber auch eine höhere Oxydationsstufe bekannt ist, welche bei gewöhnlicher Temperatur beständig und nicht so leicht zersetzbar ist wie das Übermangansäureanhydrid. Ist die Annahme, das Ozon entstehe beim Zerfall vorübergehend gebildeter höherer Sauerstoffverbindungen, richtig, dann mufs eine derartige sauerstoffreichere Verbindung auch in einer sauerstofffreien Atmosphäre beim Erhitzen Ozon bilden, was die niedrigeren ja nicht thun. Ein solches Metall fand sich im Blei. Hier verhält sich die Mennige wie das Mangansuperoxyd. In einer Kohlensäureatmosphäre liefert sie beim Erhitzen bis zur Zersetzung kein Ozon, während sie, in einem Strome von Sauerstoff erhitzt, diesen zu ozonisieren vermag, wenn auch, wegen der erforderlichen höheren Temperatur in geringerem Mafse als das Mangansuperoxyd. Das Bleisuperoxyd hingegen giebt auch im Kohlensäurestrom erhitzt beträchtliche Mengen von Ozon ab. Nimmt man das Erhitzen im Sauerstoffstrome vor, so wird die Ozonabscheidung vermehrt, weil dann wahrscheinlich das Superoxyd regeneriert wird, um sofort wieder unter Ozonbildung zu zerfallen.

Den gleichen Verhältnissen begegnen wir beim Silber. Das Oxyd bildet nur im Sauerstoffstrome Ozon, das Superoxyd auch in einer indifferenten Atmosphäre. —

Aus diesen Beispielen dürfen wir schliefsen, dafs der Vorgang derselbe ist auch bei denjenigen Metalloxyden, deren sauerstoffreichere Verbindungen zwar noch nicht bekannt, aber doch theoretisch möglich sind.

Was mag nun bei diesen Sauerstoffverbindungen der Metalle die Ursache sein, dafs sie einen Teil ihres Sauerstoffs in Form von Ozon abspalten?

Im allgemeinen nimmt man an, dafs das Ozonmolekül auf folgende Weise entstehe: Entweder das Ozon wird aus molekularem Sauerstoff erzeugt; in diesem Falle wird ein Teil der Sauerstoffmoleküle in freie Atome gespalten und diese lagern sich an noch intakte Moleküle an. Oder Ozon bildet sich aus Sauerstoff im status nascens, wie z. B. bei der Elektrolyse des Wassers; dann

kommt das Ozonmolekül durch Vereinigung der freien Sauerstoffıtome mit bereits gebildeten Sauerstoffmolekülen zu stande. Würden vir nun die letztere Erklärung auf vorliegenden Fall anwenden, so väre nicht einzusehen, warum unter sonst gleichen Bedingungen ıicht beim Erhitzen aller unbeständigen Sauerstoffverbindungen der fetalle Ozonmoleküle gebildet würden, warum z. B. dies beim Silberıxyd nicht der Fall ist, während es beim Bleisuperoxyd doch bei iel höherer Temperatur geschieht. Der Einwand, dafs eben das ine Metall die Ozonbildung begünstige, das andere aber nicht, ist ıuch nicht stichhaltig, da ja dasselbe Metall seinen Sauerstoff in ler einen Oxydationsstufe als Ozon abgiebt, in der anderen nicht. Vir sind also gezwungen anzunehmen, dafs die Neigung, Ozon haligen Sauerstoff abzuspalten, eine ganz spezielle Eigenschaft der bereffenden Metallsauerstoffverbindungen ist.

Ich glaube nun, dafs sich dafür eine ungezwungene Erklärung ındet, wenn man annimmt, die Anordnung der Sauerstoffatome im foleküle des betreffenden Oxyds sei eine solche, dafs bei ihrer Losrennung vom Metallatome ihre Vereinigung zu einem Ozonmolekül esonders begünstigt wird. Man kann sich vorstellen, dafs drei auerstoffatome im Oxyd bereits miteinander verbunden sind in 'orm einer Sauerstoffkette, die vom Metallatome losgerissen nicht n Atome zerfällt, sondern sich ringförmig zum Ozonmolekül zuammenschliefst.

Dieser Vorgang liefse sich beispielsweise beim Übermangansäurenhydrid folgendermafsen veranschaulichen:

$$\begin{array}{c} O \\ \| \\ O=Mn-O \\ | \\ O=Mn-O \\ \| \\ O \end{array}\!\!\!>\!O \;=\; \begin{array}{c} O \\ \| \\ O=Mn \\ \\ O=Mn \\ \| \\ O \end{array} \;+\; \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array}\!\!>\!O.$$

Thatsächlich sind die Zersetzungsprodukte des Übermanganäureanhydrids beim Erhitzen Mangansuperoxyd und ozonreicher auerstoff.

Dafs nicht reines Ozon hierbei abgeschieden wird, darf bei der ufserordentlichen Unbeständigkeit, die demselben jedenfalls zukommt, icht verwundern; immerhin ist aber der Sauerstoff sehr reich an zon.

Die Bildung desselben bei der Einwirkung von konz. Schwefeläure auf Kaliumpermanganat wird ja häufig als Vorlesungsversuch enützt. Dabei wird aus dem Kaliumsalze durch die Säure das

Das Erhitzen der Metalloxyde wurde in der Regel in dem Eingangs erwähnten Apparate ausgeführt: horizontales, cylindrisches Luftbad, wie solche zu Wasserbestimmungen benutzt werden. Durch dasselbe war eine weite Glasröhre geführt, die am hinteren Ende mit einem durchbohrten Kautschuckpfropf verschlossen werden konnte, da stets ein Luft- oder Gasstrom durch die Röhre geleitet wurde, das Ozon also mit dem Pfropfen nicht in Berührung kam. Der vordere Teil war ausgezogen und mit einer VOLHARD-FRESENIUS'schen Vorlage in der Weise durch ein Stückchen Kautschukschlauch verbunden, dafs Glas an Glas stiefs. Bei der grofsen Verdünnung, welche das gebildete Ozon durch den die Röhre passierenden Gasstrom erlitt, hatte dies kein Bedenken. Auch nach einer sehr grofsen Reihe von Versuchen zeigte sich der Kautschuck an der betreffenden Stelle nicht im mindesten angegriffen, während das durch die stille Entladung erzeugte Ozon auch bei starker Verdünnung eine merkliche Einwirkung erkennen liefs. Die Vorlage war mit eingeschliffenem Glasstöpsel versehen und wurde mit einer zweiprozentigen Jodkaliumlösung beschickt.

Zur Erzeugung einer indifferenten Atmosphäre wurde in der Regel Kohlensäure angewandt, in einzelnen Fällen vergleichshalber auch Stickstoff; da aber ein Unterschied hierbei nicht konstatiert werden konnte, wurde später stets die bequemere Kohlensäure benutzt. Der Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen; er enthielt 10 $^0/_0$ Stickstoff. Um das Verhalten der Metalloxyde gegen Sauerstoff im Status nascens zu prüfen, wurden dieselben mit chlorsaurem Kali oder auch mit Quecksilberoxyd gemengt erhitzt. Doch ist letzteres wegen der geringen Menge entwickelbaren Sauerstoffs und der erforderlichen hohen Temperatur weniger geeignet. Das chlorsaure Kali war durch sechsmaliges Umkrystallisieren gereinigt.

Auf die Reinheit der zur Verwendung gelangenden Metalloxyde wurde besondere Sorgfalt verwendet und insbesondere darauf geachtet, dafs dieselben frei von Chlor und Salpetersäure waren, sowie auch von Alkalisalzen, welche letztere die Ozonbildung sehr beeinflussen.

Die Menge des gebildeten Ozons wurde stets quantitativ bestimmt. Da jedoch auch bei Anwendung der gleichen Substanzmengen und Einhalten derselben Bedingungen das Resultat zweier Versuche nie genau übereinstimmen wird — aus leicht verständlichen Gründen — so repräsentieren die erhaltenen Zahlen auch keine absoluten Werte; sie liefern aber einen Anhalt zum Vergleich der

relativen Mengen von Ozon. Daher erschien es auch zwecklos, die angewandten Substanzmengen bis auf Zehntelmilligramme auszuwägen.

Zur Bestimmung des Ozons wurde nach beendigter Operation die Jodkaliumlösung mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Jod mittels $^1/_{100}$ norm.-thioschwefelsaurem Natrium titriert. Später erschien es bequemer, eine empirische Lösung zu verwenden, von welcher 1 ccm 2 mg Jod entsprach.

Die Einwirkung von Ozon auf eine angesäuerte Jodkaliumlösung verläuft nach der einfachen Gleichung:

$$O_3 + 2JH = 2J + H_2O + O_2.$$

Leitet man jedoch ozonhaltigen Sauerstoff durch eine neutrale Jodkaliumlösung, was bei meinen Versuchen die Regel war, so finden verschiedene Reaktionen neben einander statt:

$$1.\quad O_3 + 2JK = 2J + K_2O + O_2,$$
$$2.\quad 6J + 3K_2O = JO_3K + 5JK.$$

Die zweite Reaktion verläuft nicht quantitativ, sondern es bleibt stets noch freies Jod neben Kaliumhydroxyd in der Lösung. Letzteres wird durch das Ozon teilweise zu Kaliumsuperoxyd oxydiert, so daſs schlieſslich in der Flüssigkeit neben Jodkalium vorhanden sind: Jod, jodsaures Kalium, Kaliumhydroxyd und Kaliumsuperoxyd. Die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd konnte nicht beobachtet werden. Säuert man die Flüssigkeit an, so wird wieder die dem dritten Teile des gebildeten Ozons äquivalente Menge Jod frei. Die Reaktion zwischen der frei gemachten Jodsäure und dem Jodwasserstoff vollzieht sich dabei momentan, während das aus dem Kaliumsuperoxyd entstandene Wasserstoffsuperoxyd nur allmählich die einem Sauerstoffatome entsprechende Menge Jod ausscheidet. Die vollständige Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ist erst nach 1—2 Stunden beendet. Ein Fehler durch spontane Zersetzung der Jodwasserstoffsäure entsteht bei der groſsen Verdünnung, wie Kontrollversuche ergaben, nicht.

Daſs in der neutralen Lösung von Jodkalium Wasserstoffsuperoxyd durch die Einwirkung von Ozon nicht gebildet wird, geht daraus hervor, daſs, wenn man die neutrale mit Stärkelösung versetzte Flüssigkeit bis zur Entfärbung mit Thiosulfatlösung versetzt, auf Zusatz von Ferrosulfatlösung eine Bläuung nicht wieder eintritt. Ein Beweis für die Bildung des Kaliumsuperoxyds ist, daſs, wenn man die mit Ozon behandelte neutrale Jodkaliumlösung in einer Retorte (behufs Ausschluſs der Kohlensäure) zur Trockne verdampft,

wobei freies Jod und Wasserstoffsuperoxyd, falls solches vorhanden wäre, sich verflüchtigen, der Rückstand, mit Wasser aufgenommen, beim Ansäuern genau die gleiche Erscheinung der allmählichen Jodausscheidung zeigt, wie die Flüssigkeit vor dem Eindampfen.

Mangan.

Bei der Entwickelung von Sauerstoff gelangt stets natürlicher Braunstein zur Verwendung; ich bediente mich daher zu meinen Untersuchungen anfangs ebenfalls des natürlichen Superoxyds in Gestalt von reinstem, gemahlenem Pyrolusit. Eine Wertbestimmung durch Titrieren mit Oxalsäure und Kaliumpermanganat ergab einen Gehalt von 84.5 $^0/_0$. Durch Schlämmen und Waschen ausgesuchter Krystalle gelang es, ein Produkt von 93.3 $^0/_0$ zu erhalten, welches sich aber in seiner Wirkung von dem geringwertigeren nicht unterschied.

Versuche, auf künstlichem Wege zu reinem Mangansuperoxyd zu gelangen, führten nicht zu dem gewünschten Ziele. Das auf gewöhnliche Weise durch Fällen eines Manganoxydulsalzes durch Chlorkalklösung oder durch Einleiten von Chlor zu in Wasser suspendiertem Mangankarbonat erhaltene Superoxyd ist stets chlorhaltig und kann auch durch sorgfältiges Waschen nicht vollständig von Alkali befreit werden. Beide Verunreinigungen machen es aber für die in Betracht kommenden Versuche ungeeignet.

Hierauf wurde versucht, auf trockenem Wege unter Ausschlufs von Chlor zu einem reineren Produkte zu gelangen. Mangankarbonat und Kaliumpermanganat reagieren beim Erhitzen gemäfs der Gleichung:

$$3MnCO_3 + 2KMnO_4 = K_2CO_3 + 5MnO_2 + 2CO_2.$$

Das Salzgemenge wurde gut gemischt im Luftbade erhitzt; bei 200° beginnt die Reaktion, welche durch Steigerung der Temperatur auf 250° zu Ende geführt wurde. Der Rückstand wurde mit ganz verdünnter Salpetersäure behandelt und sorgfältig ausgewaschen. Die gut getrocknete, schwarze Masse enthielt jedoch nur 83.2 $^0/_0$ Mangansuperoxyd.

Auch das durch Reduktion von Kaliumpermanganat durch Oxalsäure erhaltene Superoxyd hielt noch beträchtliche Mengen von Alkali zurück, welche durch Auswaschen nicht entfernt werden konnten.

Den relativ besten Erfolg hatte ich noch bei der Darstellung von Superoxyd aus dem Nitrat. Mangankarbonat wurde in Salpeter-

säure gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft und der fein zerriebene Rückstand so lange unter Umrühren erhitzt, bis der Geruch nach Stickstoffdioxyd verschwunden war, worauf die Masse mit Wasser ausgekocht und dann vollständig ausgewaschen wurde. Das erhaltene Produkt zeigte nach dem Trocknen einen Superoxydgehalt von 94.8 %. In seiner Wirkung unterschied es sich nicht vom natürlichen Mangansuperoxyd.

Verhalten in einer Kohlensäure-Atmosphäre. Wurde das Superoxyd im Luftbade auf 400° erhitzt, während ein Strom trockener Kohlensäure darüber geleitet wurde, so enthielt nach einstündigem Erhitzen die vorgelegte Jodkaliumlösung auch nach dem Ansäuern keine Spur von freiem Jod. Das gleiche war der Fall, als die Röhre in einem kleinen Verbrennungsofen bis zur beginnenden Rotglut erhitzt wurde.

Verhalten in einer Sauerstoff-Atmosphäre. 6.5 g Superoxyd wurden im Sauerstoffstrome auf 400° erhitzt. Nach einer Stunde war die Jodkaliumlösung gelb gefärbt. Die Menge des in der neutralen Lösung abgeschiedenen Jods betrug 2.4 mg. Beim Ansäuern schieden sich 49.6 mg aus. Ein zweiter Versuch mit der gleichen Substanzmenge ergab 2 mg freies Jod und 50.4 mg Gesamtjod. Diese Mengen Jod entsprechen 9.42 und 9.57 mg Ozon.

Als die Temperatur bis nahe zur Rotglut gesteigert wurde, war die Ozonbildung nicht viel geringer; bei zwei Versuchen wurden unter Anwendung von ebenfalls je 6.5 g Superoxyd 7.46 und 7.52 mg Ozon erhalten.

Verhalten bei Gegenwart nascierenden Sauerstoffs. Da das Verhalten eines Gemisches von Braunstein und chlorsaurem Kali beim Erhitzen den Anstofs zu vorliegender Arbeit gegeben hatte, so wurde dasselbe eingehender untersucht. Die diesbezüglichen Versuche gingen allen anderen zeitlich voran und wurden auf alle mögliche Weise variert. Die wichtigsten Ergebnisse waren, dafs das Kaliumchlorat nur den zur Ozonbildung nötigen Sauerstoff liefert, dafs die Ozonbildung selbst aber durch das Mangansuperoxyd veranlafst wird und zunimmt mit dem Gehalte des Gemisches an Superoxyd. Da bei der Zersetzungstemperatur des Kaliumchlorats molekularer Sauerstoff auf Mangansuperoxyd nicht einwirkt, so ist es gleichgültig, ob man die Zersetzung im Sauerstoff-, Luft- oder Kohlensäurestrome ausführt. Salpetrige Säure wird bei Gegenwart von Stickstoff nicht gebildet. Die Versuche wurden unter den eingangs beschriebenen Vorsichtsmafsregeln ausgeführt

und die Ozonmengen vergleichshalber auf den abgegebenen Sauerstoff bezogen.

1. Reines chlorsaures Kalium liefert im Luftstrome erhitzt ein Gas, das aus einer Jodkaliumlösung nur Spuren von Jod freimacht, welche von Chlor herrühren.

2. 2 Tle. chlorsaures Kalium und 1 T. Braunstein. Angewandt: 9.0 g des Gemisches. J = 14.2 mg entsprechend 2.7 mg, Ozon = 0.11%.

3. 1 T. chlorsaures Kalium und 1 T. Braunstein. Angewandt: 10.03 g. J = 30.9 mg, entsprechend 5.86 mg Ozon = 0 30%.

4. 1 T. chlorsaures Kalium und 2 Tle. Braunstein. Angewandt: 11.46 g. J = 35.7 mg, entsprechend 6.77 mg Ozon = 0.45%.

5. 1 T. chlorsaures Kalium und 5 Tle. Braunstein. Angewandt: 11.81 g. J = 27.1 mg, entsprechend 5.15 mg Ozon = 0.67%.

6. 1 T. chlorsaures Kalium und 24 Tle. Braunstein. Angewandt: 11.84 g. J = 14.7 mg, entsprechend 2.88 mg Ozon = 1.55%.

7. Braunstein für sich allein im Luftstrome auf 320° erhitzt. Angewandt: 11.50 g. J = 0.

Manganoxyduloxyd verhält sich ähnlich wie das Superoxyd. Es ruft im Sauerstoffstrome, auf 400° erhitzt, eine Jodausscheidung hervor, wenn auch in viel geringerem Maſse als jenes, wobei es zum Teil in Superoxyd übergeht.

Kobalt.

Von den Verbindungen des Kobalts mit Sauerstoff, welche beim Erhitzen einen Teil desselben verlieren, ist mit Sicherheit nur das Sesquioxyd bekannt sowie verschiedene Zwischenstufen zwischen diesem und dem Kobaltoxydul, welche als Verbindungen beider betrachtet werden können. Das Sesquioxyd ist in vollkommen reinem Zustande sehr schwierig darzustellen; in trockenem Zustande ist sein Sauerstoffgehalt meist geringer, als er der Formel Co_2O_3 entspricht. Dasselbe wurde dargestellt durch Auflösen metallischen Kobalts in Salpetersäure, Eindampfen zur Trockne und Erhitzen des Nitrates bis zur vollständigen Zersetzung. Das so erhaltene Produkt ist stets oxydulhaltig, was jedoch bei den in Betracht kommenden Versuchen nicht störend ist. Das von den k. sächs. Blaufarbenwerken unter der Marke R. K. O. in den Handel gebrachte schwarze Kobaltoxyd, welches durch Erhitzen des Karbonates an der Luft hergestellt wird, erwies sich ebenfalls als brauchbar.

Verhalten in einer Kohlensäureatmosphäre. Die Erhitzung wurde zunächst im Luftbade bei 400° vorgenommen und alsdann im Ofen bis zur beginnenden Rotglut. In beiden Fällen hatte sich in der Vorlage nicht die geringste Spur von Jod abgeschieden.

Verhalten in einer Sauerstoffatmosphäre. Zwei Versuche wurden genau in derselben Weise ausgeführt wie vorher nur unter Ersetzung der Kohlensäure durch Sauerstoff. In beiden Fällen war die neutrale Jodkaliumlösung nur schwach gelb gefärbt und erst auf Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure trat Farbenumschlag in Rotgelb ein.

1. 9.38 g Kobaltoxyd ergaben nach 1stündigem Erhitzen auf 400° 21.0 mg Jod, entsprechend 4 mg Ozon.

2. 4.0 g Kobaltoxyd im Ofen bis zur beginnenden Rotglut erhitzt ergaben 19.6 mg Jod, entsprechend 3.6 mg Ozon.

Verhalten bei Gegenwart nascierenden Sauerstoffs. Das Kobaltoxyd wurde genau wie das Mangansuperoxyd mit reinstem chlorsaurem Kali gemengt im Luftbade erhitzt. Schon bei 250° beginnt die Vorlage sich gelb zu färben. Bei 300° findet stürmische Gasentwickelung statt.

1. 1 T. Kobaltoxyd und 4 Tle. chlorsaures Kalium. Angewandt: 9.31 g des Gemisches. J = 40 mg, entsprechend 7.6 mg Ozon = 0.26 °/₀ des abgegebenen Sauerstoffs.

2. 1 T. Kobaltoxyd und 1 T. chlorsaures Kalium. Angewandt: 9.58 g. J = 61.2 mg entsprechend 11.6 mg, Ozon = 0.62 °/₀. —

Das Kobaltoxyd verhält sich also in Bezug auf Ozonbildung genau wie das Mangansuperoxyd. Bei Gegenwart nascierenden Sauerstoffs ist dieselbe noch bedeutender als bei diesem.

Es war zu erwarten, dafs wenn es gelänge, ein Oxyd des Kobalts von höherem Sauerstoffgehalte als das Sesquioxyd darzustellen, dieses beim Erhitzen einen Teil seines Sauerstoffs als Ozon abzuspalten vermöge, also schon in einer Kohlensäure-Atmosphäre Ozon bilde. Nun ist nach den Untersuchungen von Fischer, Carnot[1] und Schröder[2] die Existenz einer solchen Verbindung wahrscheinlich und Vortmann[3] stellte fest, dafs der in Kobaltlösungen durch Jod und Alkali entstehende Niederschlag stets mehr Sauerstoff enthalte als dem Verhältnisse 2 : 3 entspricht, ja dafs in gewissen Fällen der Sauerstoffgehalt sich dem Verhältnisse 1 : 2 näherte. Diese Angaben beziehen sich aber auf die feuchten Niederschläge und es erschien von vornherein fraglich, ob es möglich sei, in trockenem Zustande ein Oxyd zu erhalten, dessen Sauerstoffgehalt den des

---

[1] *Chem. Centralblatt* (1889), 1, 706.
[2] *Chem. Centralblatt* (1890), 1, 933.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 24, 2744.

Sesquioxyds übersteigt. Darauf hinzielende Versuche waren auch resultatlos; indes erhielt ich beim Fällen einer sehr stark abgekühlten Kobaltsulfatlösung durch Natriumsuperoxyd und Trocknen des ausgewaschenen Niederschlags über Schwefelsäure im Vakuum ein Produkt, welches im Kohlensäurestrom erhitzt Wasser und Sauerstoff abgab, der aus einer Jodkaliumlösung Jod abschied.

3 g der Substanz ergaben auf 400° erhitzt 5.5 mg Jod, entsprechend 0.98 mg Ozon.

Trotzdem der Sauerstoffgehalt der Substanz den des Sesquioxyds nicht überstieg, ist es daher doch möglich, dafs dieselbe etwas Dioxyd enthielt.

Es existiert noch eine salzartige Verbindung des Kobalts mit Kalium, welche einer höheren Oxydationsstufe des Kobalts entspricht, das sog. kobaltsaure Kalium, welches nach Schwarzenberg beim Eintragen von Kobaltkarbonat in schmelzendes Kaliumhydroxyd entsteht und die Zusammensetzung $Co_9O_{16}K_2$ besitzt. Nach dem Erhitzen auf 200° läfst sich das Ätzkali durch Wasser ausziehen und es bleibt Co_3O_4 zurück; es verliert demnach beim Erhitzen 3 Atome Sauerstoff. Ich habe nun die Substanz nach der Vorschrift Schwarzenberg's dargestellt und im Kohlensäurestrome langsam erhitzt, ohne dafs jedoch eine Spur von Jod in der Vorlage abgespalten wurde. Es scheint demnach in dem Salze die die Ozonbildung begünstigende Atomgruppierung nicht vorhanden zu sein, gerade wie beim Kaliumpermanganat, das ebenfalls ozonfreien Sauerstoff beim Erhitzen abgiebt, während das demselben entsprechende Säureanhydrid in hervorragender Weise Ozonbildner ist.

Nickel.

Das Nickel hat einen positiveren Charakter als das Kobalt und neigt weniger zur Bildung höherer Sauerstoffverbindungen. Daher ist auch das Sesquioxyd unbeständiger als das des Kobalts. Als ich versuchte dasselbe genau in gleicher Weise durch Erhitzen des Nitrats darzustellen, resultierte ein Produkt, das beim Auswaschen mit heifsem Wasser immer heller an Farbe wurde, bis schliefslich ein dunkelgraues Pulver blieb, welches gröfstenteils aus Oxydul bestand und nur wenig Oxyd beigemengt enthielt. Ich stellte das Nickeloxyd daher auf nassem Wege dar durch Einleiten von Chlor in Wasser welches Nickelkarbonat suspendiert enthielt. Der schwarzgrüne Niederschlag wurde durch Dekantieren und dann auf

dem Filter sorgfältig ausgewaschen und bei 70° getrocknet. Es resultierte eine schwarze Masse mit muscheligem Bruche und grünem Oberflächenschimmer, welche sich zu einem schwarzgrünen Pulver zerreiben liefs.

Verhalten in einer Kohlensäureatmosphäre. Die Substanz wurde im Kohlensäurestrome zuerst ganz gelinde erhitzt, um das Wasser auszutreiben, das durch Erwärmen des vorderen Teiles der Röhre in die Vorlage getrieben wurde. Hierauf wurde die Temperatur ganz allmählich gesteigert bis auf 400°. In der Vorlage hatte sich nur eine Spur von Jod ausgeschieden.

Verhalten in einer Sauerstoffatmosphäre. Zwei Proben der Substanz wurden genau wie vorher im Sauerstoffstrome erhitzt. Die neutrale Jodkaliumlösung war beide Male nur schwachgelb gefärbt und wurde erst beim Ansäuern braunrot.

1. Angewandt: 1.47 g. J=44.2 mg, entsprechend 8.39 mg Ozon.
2. Angewandt: 1.64 g. J=40.2 mg, entsprechend 7.65 mg Ozon.

Nach dem Erhitzen erschien das Nickeloxyd äufserlich unverändert, entwickelte mit Salzsäure noch reichliche Mengen von Chlor und lieferte im Sauerstoffstrome erhitzt aufs neue Ozon. Das trockene Sesquioxyd zeigt demnach beim Erhitzen im Sauerstoffstrome eine nerkwürdige Beständigkeit, während das Sesquioxydhydrat in wässeiger Lösung verhältnismäfsig unbeständig ist.

Verhalten bei Gegenwart nascierenden Sauerstoffs. Wird n Gemenge von Nickeloxyd und chlorsaurem Kalium erhitzt, so folgt die Zersetzung bei 300° so heftig, dafs Erglühen eintritt. e Ozonbildung ist daher auch nicht so bedeutend wie beim Kolt. 3 g eines Gemenges von 2 Tln. chlorsaurem Kali und 1 T. :keloxyd gaben 11.6 mg Jod, entsprechend 2.20 mg Ozon.

Silber.

Die Sauerstoffverbindungen des Silbers erschienen besonders ge- ɜt für das Studium der Ozonbildung, da sie bei verhältnismäfsig ·iger Temperatur den Sauerstoff verlieren und auch die höchste ationsstufe mit Sicherheit bekannt ist. Vom Silbersuperoxyd man, dafs es mit konz. Schwefelsäure ozonhaltigen Sauerstoff :kelt; daher war zu erwarten, dafs dasselbe den die Ozonbilbegünstigenden Komplex von Sauerstoffatomen enthalte und in sauerstofffreier Atmosphäre Ozon abspalte. Dann mufste as Oxyd im Sauerstoffstrome Ozon entwickeln unter vorüber-

gehender Bildung von Superoxyd. Das Experiment bestätigte diese Erwartungen.

Das Silberoxyd wurde dargestellt durch Fällen einer heifsen Silbersulfatlösung mit reiner Kalilauge, der Niederschlag wurde wiederholt ausgekocht, mit heifsem Wasser ausgewaschen und bei 150° getrocknet.

Das Silbersuperoxyd wurde erhalten durch Elektrolyse einer Silbernitratlösung unter Anwendung eines Diaphragmas. Es ist stets salpetersäurehaltig und entwickelt im einseitig geschlossenen Rohre erhitzt neben Sauerstoff rote Dämpfe von Stickstoffdioxyd. Um diese unschädlich zu machen mufste das Gas, bevor es mit dem Jodkalium in Berührung kam, eine Vorlage mit konz. Schwefelsäure passieren, welche das Stickstoffdioxyd absorbiert, ohne das Ozon zu verändern.

Verhalten in einer Kohlensäureatmosphäre. Etwa 5 g Silberoxyd wurden im Kohlensäurestrome auf 250° erhitzt. In der Vorlage hatte sich nur eine minimale Menge von Jod abgeschieden vielleicht infolge der Bildung von Spuren von Ozon, welche durch Einwirkung des abgespaltenen Sauerstoffs auf noch unzersetztes Oxyd entstanden waren.

Das Superoxyd wurde zunächst nur auf 110° erhitzt, bei welcher Temperatur es seinen Sauerstoff unter Aufwallen verlieren soll. Als aber eine nennenswerte Gasentwickelung nicht stattfand, wurde die Temperatur allmählich bis auf 300° gesteigert. Dabei hatte die Substanz nicht ganz die einem Atome Sauerstoff entsprechende Gewichtsabnahme erfahren. Das Auftreten roter Dämpfe wurde nicht beobachtet und auch in der vorgelegten Schwefelsäure konnte salpetrige Säure nicht nachgewiesen werden. Die Jodkaliumlösung war gelb gefärbt; indes schied sich die Hauptmenge Jod erst beim Ansäuern aus. Als der Versuch mit dem Rückstande wiederholt wurde, trat nochmals unter geringer Gewichtsabnahme Ozonbildung ein.

Angewandt: 1.22 g Silbersuperoxyd. J = 42 mg, entsprechend 7.68 mg Ozon. In der neutralen Lösung waren nur 8.6 mg Jod abgeschieden.

Verhalten in einer Sauerstoffatmosphäre. Silberoxyd wurde im Sauerstoffstrome auf 250° erhitzt, wobei nur eine geringe Gewichtsabnahme stattfand, selbst bei lange andauernder Erhitzung, wohl infolge von Regeneration des Silberoxydes.

Angewandt: 5.0 g. J = 28.4 mg, entsprechend 5.39 mg Ozon. Gewichtsabnahme: 0.1 g.

Ganz eigentümlich ist das Verhalten eines Gemenges von Silberoxyd und chlorsaurem Kalium. Es tritt nicht nur keine Herabminderung der Zersetzungstemperatur des letzteren ein, sondern selbst beim Erhitzen auf 360° fand nur eine sehr geringe Sauerstoffabgabe statt, welche hauptsächlich auf Rechnung des Silberoxyds zu setzen ist. Erst über 400° zersetzt sich das Chlorat träge, ohne dafs eine Jodausscheidung durch das Gas eintrat.

Quecksilber.

Die höchste bekannte Oxydationsstufe des Quecksilbers bildet das Quecksilberoxyd. Wenn daher überhaupt einer Sauerstoffverbindung dieses Metalles die Eigenschaft zukommt, beim Erhitzen ozonhaltigen Sauerstoff abzugeben, so müfste dies das gewöhnliche Quecksilberoxyd sein und zwar müfste die Ozonbildung auch in sauerstofffreier Atmosphäre stattfinden. Dieser Annahme widerspricht jedoch die Thatsache, dafs Quecksilberoxyd nur im Sauerstoffstrome erhitzt Ozon entwickelt, nicht aber im Kohlensäurestrome. Wir sind daher gezwungen, die Existenz einer höheren Oxydationsstufe des Quecksilbers anzunehmen. Entsprechend der geringen Beständigkeit des Oxydes wird aber das Superoxyd des Quecksilbers eine noch viel unbeständigere Verbindung sein, so dafs es vielleicht nicht gelingen wird, dasselbe darzustellen. Die Annahme der Existenz eines Quecksilbersuperoxyds steht nicht im Widerspruche zu der Stellung des Metalles im periodischen System, wenn wir bedenken, dafs das zur gleichen Hauptgruppe gehörige Baryum ebenfalls ein Superoxyd bildet.

Das Quecksilberoxyd wurde dargestellt durch allmähliches Eintragen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd in heifse, überschüssige Sodalösung. Der Niederschlag wurde mit der Flüssigkeit einige Zeit erhitzt, hierauf diese abgegossen und nach Zusatz einer frischen Sodalösung nochmals längere Zeit gekocht, um vielleicht noch vorhandenes basisches Nitrat zu zerstören. Der Niederschlag wurde dann durch Auskochen und Auswaschen vollständig von anhaftenden Salzen befreit und getrocknet. Das erhaltene Oxyd war frei von Chlor und Salpetersäure und verdampfte, ohne einen Rückstand zu hinterlassen.

Verhalten in einer Kohlensäureatmosphäre. Das Quecksilberoxyd wurde zuerst im Luftbade auf 400° erhitzt. Nach zwei Stunden hatte sich im kalten Teile der Röhre ein Hauch von metallischem Quecksilber gebildet, ohne dafs sich jedoch in der Vorlage auch beim Ansäuern eine Spur von Jod ausschied. Dies

war ebenso wenig der Fall, als die Erhitzung in einem Ofen so weit gesteigert wurde, dafs sich ein deutlicher Quecksilberspiegel bildete.

Verhalten in einer Sauerstoffatmosphäre. Erhitzt man das Oxyd genau wie vorher im Sauerstoffstrome auf 400°, so findet Ozonbildung statt. Dieselbe ist nicht sehr bedeutend, da wahrscheinlich ein Teil des Ozons durch das metallische Quecksilber wieder zerstört wird.

Angewandt: 9.03 g. J = 10 mg, entsprechend 1.9 mg Ozon. Es hatte sich nur ein sehr kleiner Teil des Oxydes zersetzt.

Gegen chlorsaures Kalium verhält sich das Quecksilberoxyd genau wie das Silberoxyd, indem erst oberhalb der Zersetzungstemperatur des Chlorats eine träge Sauerstoffentwickelung stattfindet ohne jegliche Ozonbildung.

Blei.

Das Verhalten der Sauerstoffverbindungen des Bleis habe ich bereits im allgemeinen Teile besprochen. Das Superoxyd wurde dargestellt durch Fällen einer heifsen Bleichloridlösung mittels einer gesättigten Chlorkalklösung. Der Niederschlag wurde wiederholt ausgekocht, mit heifsem Wasser vollständig ausgewaschen und bei 250° getrocknet. Bleioxyd und Mennige waren beide aus Bleikarbonat dargestellt.

Verhalten in einer Kohlensäureatmosphäre. Bleisuperoxyd wurde im Kohlensäurestrome auf 400° erhitzt; das entweichende Gas färbte die Jodkaliumlösung gelb. Beim Ansäuern derselben schlug die Farbe in dunkelgelb um.

Angewandt: 5.16 g. J = 12.6 mg, entsprechend 2.4 mg Ozon.

Mennige und Bleioxyd entwickeln in einer Kohlensäureatmosphäre erhitzt kein Ozon.

Verhalten in einer Sauerstoffatmosphäre. Nachdem das Bleisuperoxyd schon in sauerstofffreier Atmosphäre Ozon bildet, mufs dies bei Gegenwart von Sauerstoff in noch erhöhtem Mafse der Fall sein infolge von Regeneration des Superoxyds. Erhitzt wurde ebenfalls auf 400°. Die Menge des in der neutralen Jodkaliumlösung abgeschiedenen Jods war sehr gering gegenüber der beim Ansäuern frei werdenden.

Angewandt: 6.51 g. Erhitzt im Luftstrome. J = 32.9 mg, entsprechend 6.25 mg Ozon.

Angewandt: 5.19 g. Erhitzt im Sauerstoffstrome. J = 37.0 mg, entsprechend 7.06 mg Ozon.

Mennige und Bleioxyd im Sauerstoffstrome bis nahe zur Rotglut erhitzt bilden geringe Mengen von Ozon, wohl infolge vorübergehender Bildung von Superoxyd.

Erhitzt man gleiche Teile von Bleisuperoxyd und chlorsaurem Kali auf 320—350°, so verliert nicht nur das Chlorat seinen ganzen Sauerstoff, sondern auch das Superoxyd wird zur Mennige, teilweise sogar zu Bleioxyd reduziert, wobei aber nur eine geringe Jodausscheidung stattfindet. Die Sauerstoffentwickelung ist eine sehr ruhige. Das Bleisuperoxyd hat also nicht die Wirkung des Mangansuperoxyds und der Oxyde des Kobalts und Nickels.

Chrom.

Chromsäureanhydrid zersetzt sich bei 250° in Oxyd und Sauerstoff, während gleichzeitig sich etwas unzersetzte Substanz in Form eines orangeroten Dampfes verflüchtigt. Um den entweichenden Sauerstoff auf einen Gehalt an Ozon zu prüfen, wurde reines, schwefelsäurefreies Chromsäureanhydrid durch Schmelzen entwässert und die Stücke dann vorsichtig im Kohlensäurestrom auf 260—280° erhitzt, so daſs keine stürmische Zersetzung eintrat. Obwohl der rote Dampf sich wieder im vorderen Teile der Röhre kondensiert, wurde das entweichende Gas doch zuerst durch konz. Schwefelsäure geleitet und dann erst in eine Jodkaliumlösung. Diese färbte sich nur schwach gelb und erst beim Ansäuern dunkelgelb. Der eisengraue Rückstand lieſs beim Zerreiben einen intensiven Ozongeruch erkennen.

Angewandt: 3.39 g. J = 8 mg, entsprechend 1.52 mg Ozon.

Wird Chromoxyd, dargestellt durch Glühen reiner Chromsäure, in Sauerstoff auf 400° erhitzt, so wird eine geringe Menge von Ozon gebildet.

Uran.

Nach Berzelius soll ein ganz reines Urantrioxyd erhalten werden, wenn man Urannitrat auf dem Sandbade erhitzt, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, den Rückstand behufs Entfernung von basischem Nitrat mit Wasser auskocht und dann auswäscht, bis im Waschwasser mit Ferrocyankalium Uran sich nicht mehr nachweisen läſst. Das Produkt enthielt jedoch, bei 300° getrocknet, stets noch Spuren von Salpetersäure. Daher wurde die orangerote Masse in kohlensaurem Ammonium gelöst und durch Eindampfen der Lösung Uranylammoniumkarbonat dargestellt. Trocknet man dies bei 100°, so entweichen schon reichliche Mengen von Kohlen-

säure und Ammoniak. Hierauf wurde die Masse tagelang im Luftstrome auf 300° erhitzt, bis Lakmuspapier nicht mehr gebläut wurde. Trotzdem enthält das Trioxyd noch Spuren von Ammoniak, welche die Ozonbildung zwar beeinträchtigten, aber dennoch den Nachweis einer solchen nicht hinderten.

Verhalten in einer Kohlensäureatmosphäre. Urantrioxyd wurde im Kohlensäurestrome allmählich bis zur Zersetzung erhitzt und längere Zeit bei dieser Temperatur gehalten. Es hinterblieb reines, moosgrünes Oxyduloxyd, während in der Vorlage keine Spur von Jod nachgewiesen werden konnte.

Verhalten in einer Sauerstoffatmosphäre. Die Substanz wurde in gleicher Weise im Sauerstoffstrome erhitzt. Die Vorlage war schwach gelb gefärbt; beim Ansäuern schieden sich jedoch erhebliche Mengen von Jod aus. Die Ozonbildung wird jedenfalls durch die hohe Temperatur und die noch in der Substanz enthaltenen geringen Ammoniakmengen beeinträchtigt.

Angewandt: 1.814 g. Gewichtsabnahme 0.062 g. J = 7.6 mg, entsprechend 1.44 mg Ozon.

Erhitzt man Uranoxyd mit chlorsaurem Kalium, so bildet sich Kaliumuranat unter Freiwerden von Chlor.

Da Urantrioxyd im Sauerstoffstrome Ozon bildet, so war zu erwarten, dafs das Tetroxyd auch in sauerstofffreier Atmosphäre erhitzt Ozon abspalte. Das Hydrat des Tetroxyds erhält man nach Fairley[1] durch Fällen einer Uranacetat- oder nitratlösung mittels schwefelsäurefreien Wasserstoffsuperoxyds und Trocknen des Niederschlags bei 100°. — Wird das blafsgelbe Pulver im Kohlensäurestrome langsam auf 150° erhitzt, so verliert dasselbe noch kein Wasser und zeigt auch äufserlich keine Veränderung. Erst oberhalb dieser Temperaturgrenze verliert es gleichzeitig Wasser und Sauerstoff unter Übergang in orangegelbes Trioxyd. Ozon wird dabei nicht gebildet, da wahrscheinlich Hydroxylgruppen abgespalten werden, die natürlich kein Ozonmolekül bilden können, sondern in Wasser und Sauerstoff zerfallen.

Platin.

Das Platinmonoxyd konnte noch nicht chlor- und alkalifrei erhalten werden. Ich versuchte daher das Platindioxyd nach der Methode von Fremy darzustellen durch Kochen von Platinchlorid mit Natronlauge und Fällen mit Essigsäure. Es bleibt viel Platin

[1] *Soc. Chem.* **31** 1, 127.

in der Lösung und auch beim Auswaschen erleidet man erhebliche Verluste, da das Hydroxyd sehr grofse Neigung zum trübe Durchlaufen zeigt. Der Niederschlag hat nach FREMY die Zusammensetzung $PtO_2.4H_2O$ und geht bei 100° getrocknet in das wasserärmere Hydrat $PtO_2.2H_2O$ über. Dieses geht bei 150° in wasserfreies Dioxyd über, wobei es chokoladebraune Farbe annimmt.

Berechnet für PtO_2 : Pt = 85.8 %. — Gefunden 85.5 %.

Die Substanz enthielt jedoch noch Chlor, welches bei höherer Temperatur entweicht und den sicheren Nachweis von Ozon vereitelte. Wenn überhaupt, so wird dieses aber nur in geringer Menge gebildet.

Gold.

Goldoxyd wurde dargestellt nach FREMY durch Kochen von Goldchlorid mit Kalilauge und Ansäuern der filtrierten, grünlichen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure. Es scheidet sich braunes Goldhydroxyd aus, während etwas Gold mit roter Farbe gelöst bleibt. Da das so erhaltene Hydroxyd auch nach dem Auswaschen noch alkalihaltig war, wurde es in heifser, konz. Salpetersäure gelöst und aus dieser Lösung durch Verdünnen mit Wasser wieder gefällt. Der Niederschlag wurde mit heifsem Wasser vollständig ausgewaschen und bei 100° getrocknet. So stellt das Hydroxyd eine dunkelbraune, bronzeglänzende Masse dar, welche durch anhaltendes Erhitzen auf 150° in wasserfreies, schwarzbraunes Oxyd verwandelt wird.

Verhalten in einer Kohlensäureatmosphäre. Die Substanz wurde zuerst auf 230°, dann allmählich auf 280° erhitzt.

Angewandt: 1.44 g. Freies Jod in der neutralen Lösung = 53.3 mg. Gesamtjod = 113.4 g, entsprechend 21 mg Ozon.

Verhalten in einer Sauerstoffatmosphäre. Es wurde genau wie beim vorhergehenden Versuche erhitzt.

Angewandt: 1.85 g. Freies Jod = 63 mg. Gesamtjod = 181 mg entsprechend 34.4 mg Ozon.

Das Goldoxyd enthielt noch Spuren von Salpetersäure, die eine geringe Jodausscheidung bedingten, weshalb vielleicht die erhaltenen Zahlen etwas zu hoch ausgefallen sind. Sicher findet aber bei der Zerlegung des Goldoxyds eine ganz bedeutende Ozonbildung statt.

Freiberg, Chem. Laboratorium der K. Bergakademie, Juli 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. August 1895.

Die Reduktion der selenigen Säure und Selensäure durch Jodwasserstoffsäure.

Von

F. A. Gooch und W. G. Reynolds.[1]

Muthmann und Schäfer[2] haben vor einiger Zeit eine Methode zur jodometrischen Bestimmung der selenigen Säure beschrieben. Dieselbe beruht auf der Reduktion derselben durch Jodwasserstoffsäure und direkte Titration des freigewordenen Jod. Die Lösung der selenigen Säure wird zu einer angesäuerten Jodkaliumlösung gefügt, wodurch Selen und Jod frei werden. Das letztere wird dann direkt nach Zusatz von Stärkelösung mit Thiosulfat titriert. Es soll dabei schwierig sein, genau den Moment zu erkennen, wann die blaue Farbe der Jodstärke verschwindet, da das feinverteilte Selen der Lösung ein opaleszierendes Aussehen erteilt. Daher wäre der Prozeſs nur anwendbar, wenn groſse Genauigkeit nicht erforderlich ist.

Wenn nun die Reaktion zwischen dem angesäuerten Kaliumjodid und der selenigen Säure eine quantitative ist, so könnte die Methode leicht verbessert werden, indem man versucht, das Selen vor der Titration zu entfernen. Dies ist leicht möglich durch Absaugen des feinverteilten Selen mittels einer dicken Lage Asbest in einem Siebtiegel oder Konus mit groſser Oberfläche.

Die Lösung wird hierbei absolut klar und man kann das in der überschüssigen Jodkaliumlösung gelöste Jod mit der gröſsten Genauigkeit durch Titration bestimmen. Nachdem so die durch das suspendierte Selen verursachte Schwierigkeit, den Endpunkt der Reaktion genau zu erkennen, umgangen war, ergab es sich aber, daſs die von Muthmann und Schäfer ihrer Methode zu Grunde gelegte Reaktion nicht quantitativ verläuft. Entweder die Reduktion der selenigen Säure zu Selen ist unvollständig, oder verbindet sich eine geringe Menge Jod mit dem Selen und geht daher nicht ins Filtrat über. Dies zeigt sich deutlich bei den Resultaten

[1] Ins Deutsche übertragen von Edmund Thiele, München.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 1008.

der ersten Versuchreihe. Die Lösung der selenigen Säure wurde zu der mit Salzsäure angesäuerten Jodkaliumlösung gebracht, das Selen auf einen Asbestfilter abgesaugt und sorgfältig gewaschen, und das jodhaltige Filtrat wie üblich titriert. Das Selendioxyd war dargestellt durch Lösen von sogen. reinem Selen in starker Salpetersäure, Abdampfen des Überschusses derselben und Behandeln des in Wasser gelösten Rückstandes mit Baryumhydroxyd, um eventuell vorhandene Schwefelsäure zu entfernen. Die Lösung wurde eingedampft und das Selendioxyd durch zweifache Sublimation in einem trockenen Luftstrom als rein weifser Körper erhalten.

I. Versuchsreihe.

Angewandtes SeO_2 g	Angewandtes KJ g	Angew. HCl (spez. Gw. 1.2) ccm	Volum vor Filtration ccm	Gefunden. SeO_2 g	Fehler g
0.0499	1	5	100	0.0479	–0.0020
0.0499	1	5	100	0.0477	–0.0022
0.2035	3	5	100	0.1896	–0.0139

Danach ist der Fehler an verlorenem Jod um so gröfser, je mehr Selendioxyd angewandt wurde. Bei den folgenden Versuchen wurde ein Überschufs von Thiosulfat der Lösung zugefügt, bevor das Selen abfiltriert wurde, um so der Einwirkung des Thiosulfates vor der Entfernung des Selens weitesten Spielraum zu lassen. Bei zwei Versuchen wurde ein Überschufs von Salzsäure angewandt, um zu erkennen, ob die Anwesenheit freier Säure das Resultat beeinflussen würde.

II. Versuchsreihe.

Angewandtes SeO_2 g	Angewandtes KJ g	Angew. HCl (spez. Gw. 1.2) ccm	Volum vor Filtration ccm	Gefunden. SeO_2 g	Fehler g
0.0499	1	5	100	0.0489	–0.0010
0.0499	1	3	100	0.0485	–0.0014
0.0499	1	50	100	0.0489	–0.0010
0.0499	1	50	100	0.0488	–0.0011
0.2006	3	5	100	0.1925	–0.0081
0.2030	3	5	100	0.1945	–0.0085

Die Resultate sind besser als die vorhergehenden, bei denen die Einwirkung des Thiosulfat erst nach der Filtration stattfand. Doch zeigt sich, dafs die Gegenwart eines grofsen Überschusses von Salzsäure ohne Einflufs ist, und dafs der Fehler auch hier um so gröfser ist, je mehr Selendioxyd angewandt wurde. Es ist also die Reduktion des Selendioxyds unvollständig, oder es bildet sich zwischen Selen und Jod eine Verbindung, der Art wie sie HAUTEFEUILLE[1] bei Einwirkung von Jod auf Selenwasserstoff beschreibt. Auf jeden Fall würde die Reaktion vollständiger vor sich gehen bei Destillation der Mischung von seleniger Säure, Kaliumjodid und Salzsäure. Für diesen Versuch wurde ein Apparat angewandt, der schon früher bei ähnlichen Arbeiten in unserem Laboratorium beschrieben wurde. Als Destillationskolben diente eine VOIT'sche Gaswaschflasche, die mit der inneren Röhre einer DRECHSEL'schen Waschflasche, welche als Kondensator diente, verbunden war. Diese wurde wiederum durch einen WILL-VARENTRAPP'schen Absorptionsapparat geschützt. Die zu destillierende Mischung wurde in den Kolben eingeführt, eine Lösung von 3 g KJ in 100 ccm Wasser in die Vorlagen gebracht, und während der Destillation ein langsamer Kohlensäurestrom durch den Apparat geleitet, um das Sieden regelmäfsig zu gestalten. Die angesäuerte Kaliumjodidlösung hält immer Spuren von Jod zurück. Es wurde daher das in Freiheit gesetzte Jod durch Titration sowohl in den Vorlagen wie im Kolbenrückstand bestimmt.

III. Versuchsreihe.

Angewandtes SeO_2 g	Angewandtes KJ g	Angew. HCl (spez. Gw. 1.2) ccm	Volum ccm	Zeit des Siedens in Min.	Gefunden. SeO_2 g	Fehler g
0.0499	1	5	60	5	0.0497	−0.0002
0.0499	1	5	60	5	0.0497	−0.0002
0.0499	1	5	60	10	0.0496	−0.0003
0.2000	3	5	60	10	0.1995	−0.0005
0.2000	3	5	60	10	0.1991	−0.0009
0.2023	3	5	60	10	0.2018	−0.0005
0.5018	3	5	60	10	0.4635	−0.0383

Die Resultate sind zufriedenstellend, so lange die angewandte Menge Selendioxyd 0.2 g nicht übersteigt. Bei gröfseren Mengen

[1] *Comp. rend.* 68, 1554.



war indessen der Fehler beträchtlich. Das als Rückstand bleibende Selen zeigte in ersterem Falle krystallinische Form und hinderte die Titration des Jod in keiner Weise. Bei Anwendung gröfserer Mengen von Selendioxyd dagegen wurde der Rückstand nicht krystallinisch und enthielt Jod, das langsam durch Wasser, schneller durch Jodkaliumlösung entfernt werden konnte. — Indessen ergab dieser Destillationsprozess die besten Resultate, wenn auch die Neigung zur Bildung einer Jodselenverbindung mit der Menge des angewandten Selendioxyds wächst. Bei Anwendung von nicht mehr als 0.2 g Selendioxyds ist die Bestimmung durch das Destillationsverfahren verhältnismäfsig genau.

Auf Selensäure wirkt mit Salzsäure angesäuerte Kaliumjodidlösung weit langsamer als auf selenige Säure, und die Reaktion verläuft annähernd quantitativ nur bei Anwendung eines grofsen Überschusses von Salzsäure. Auch darf man nach den vorhergehenden Versuchen nicht erwarten, dafs diese Reaktion quantitativ verläuft, wenn nicht das frei gewordene Jod aus dem Reaktionsbereich entfernt wird. Dies geschieht bei dem Destillationsprozefs, und es ist daher unwahrscheinlich, dafs die Bestimmung der Selensäure auf diesem Wege gröfsere Schwierigkeiten bieten wird, als die der selenigen Säure unter gleichen Bedingungen. Wie die folgende Versuchsreihe zeigt, sind die mit Selensäure (dargestellt nach einer in unserem Laboratorium[1] ausgearbeiteten Methode durch Oxydation von Selendioxyd mit berechneten Mengen Permanganat) ausgeführten Bestimmungen nach der Destillationsmethode durchaus zufriedenstellend.

IV. Versuchsreihe.

Angewandtes SeO_2 g	Angewandtes KJ g	Angew. HCl (spez. Gw. 1.2) ccm	Volum ccm	Zeit des Siedens in Min.	Gefunden. SeO_2 g	Fehler g
0.0593	1	5	60	5	0.0593	0.0000
0.0593	1	5	60	5	0.0591	−0.0002
0.0593	3	5	60	10	0.0596	+0.0003
0.1779	3	5	60	10	0.1769	−0.0010
0.1799	3	5	60	10	0.1780	+0.0001
0.1779	3	5	60	10	0.1764	−0.0015

[1] *Amer. Journ. Sc.* (*Sill.*) **50**, 51.

Die Einwirkung von mit Salzsäure angesäuerter Jodkaliumlösung auf selenige und Selensäure ist also nur dann annähernd quantitativ, wenn nicht zu grofse Mengen der Selenverbindungen mit Hilfe des Destillationsverfahrens bestimmt werden. Nach obigen Versuchen schlagen wir vor, bei diesbezüglichen analytischen Bestimmungen nicht mehr wie 0.2 g des Selendioxyds anzuwenden, darauf 1—3 g KJ und 5 ccm konz. HCl unter Verdünnung auf 60 ccm einwirken zu lassen und 10 Minuten lang die Destillation fortzusetzen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale College, New Haven, Conn.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Juli 1895.

Über die Reduktion der Selensäure durch Salzsäure.

Von

F. A. Gooch und P. S. Evans jr.[1]

Es ist schon lange bekannt, dafs Selensäure durch Salzsäure, unter Freiwerden von Chlor, reduziert wird, aber diese Reaktion wurde als sehr unsicher angesehen, bis Petterson[2] zeigte, dafs sie unter gewissen Bedingungen so quantitativ verläuft, dafs man das freigewordene Chlor auf jodometrischem Wege bestimmen und danach die Menge der angewandten Selensäure oder der gebildeten selenigen Säure berechnen kann. Man kocht die Lösung der Selensäure in verdünnter Salzsäure und die Reduktion vollzieht sich in wenigen Minuten, wenn die Salzsäure nicht zu verdünnt war. Auf eine genaue Beobachtung der Grenzen der Konzentration, welche eine erfolgreiche Bestimmung der Selensäure auf diesem Wege ermöglichen, ist Petterson nicht eingegangen. Gegenstand vorliegender Abhandlung war eine genaue Untersuchung aller einschlägigen Bedingungen. Die angewandte Selensäure war nach dem früher angegebenen Verfahren[3] dargestellt. Das Selendioxyd wurde zweifach sublimiert, 2 g der Substanz in 120 ccm Wasser gelöst, mit $^1/_{12}$ des Volums Schwefelsäure versetzt, und mit konz. Permanganatlösung behandelt. Die Flüssigkeit wurde dann auf 50° erwärmt, bis zur Entfärbung mit Oxalsäure versetzt, und ein Überschufs an letzterer wieder mit Permanganat zerstört. Da Manganosalze, wenn sie in beträchtlicher Menge in warmen, schwach sauren Lösungen vorhanden sind, leicht mit einem Überschufs von Permanganat unter Bildung höherer Manganoxyde reagieren, ist es meistens notwendig, den Entfärbungs- und Oxydationsprozefs mehrere Male zu wiederholen, bevor die Färbung durch einen kleinen Überschufs von Permanganat bestehen bleibt, und so die vollständige Oxydation des Selens anzeigt. Schliefslich wird die Lösung filtriert, auf 1 l verdünnt, und als Normallösung verwandt.

---

[1] Ins Deutsche übertragen von Edmund Thiele, München.

[2] *Zeitschr. anal. Chem.* 12, 287.

[3] Gooch und Clemons, *Amer. Journ. Sc.* [*Sill.*] 50, 51. *Diese Zeitschr.* 9, 360.

Um den Verdünnungsgrad der Lösung von Selensäure und Salzsäure zu bestimmen, bei welchem die Reduktion am vollständigsten vor sich geht, wurden verschiedene Mischungen in einem Kolben mit Rückflufskühler erhitzt. Letzterer führte in einen Absorptionsapparat mit Jodkaliumlösung. Während der Destillation wurde ein Strom von Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet, um das frei gewordene Chlor überzuführen. Das in der Vorlage ausgeschiedene Jod wurde mit Thiosulfatlösung titriert. Die Versuche ergaben folgende Resultate:

Angewandtes SeO_3 g	Ganzes Volum ccm	Volumprozente HCl (spez. Gw. 1.2)	Dauer des Versuches Min.	Gefundenes Cl in Prozenten des theor. Wertes
0.1144	100	5	5	—
0.1144	100	10	5	—
0.1144	100	15	5	+ 1
0.1144	100	20	5	+ 7
0.1144	100	25	5	+30
0.1144	100	30	5	+70

Aus den Zahlen geht hervor, dafs bei einer Konzentration von weniger als 10 Volumprozenten (spez. Gew. der Salzsäure = 1.2) überhaupt keine Reduktion stattfindet bei einer Einwirkungsdauer von 5 Minuten. Erst bei einem Gehalt von 30 Volumprozenten nähert sich die abgegebene Menge. Chlor dem theoretischen Werte. Bei der gewöhnlichen Ausführung der Destillation wird der Rückflufskühler nicht angewandt, und die Konzentration der Lösung nimmt daher während des Versuches zu, so dafs die Abgabe von Chlor in einer bestimmten Zeit gröfser sein wird, als bei vorstehenden Versuchen. Es ist aber vorteilhaft, bei Ausführung der Reduktion der Selensäure, mit einer Konzentration der Säure zu beginnen, durch die schon gleich im anfang Chlor frei gemacht wird. Wir fanden es am besten, von einer Lösung .auszugehen, die $^1/_3$ ihres Volums .Salzsäure vom spez. Gew. 1.2 enthielt. Unter diesen Bedingungen geht die Reduktion sehr schnell vor sich. Doch darf man diese Lösung nicht länger destillieren, als bis der Gehalt an Salzsäure $50\,^0/_0$ entspricht, denn unter diesen Verhältnissen, — wir dampften Lösungen von seleniger Säure stark ein, oder erhitzten Lösungen von seleniger Säure mit konz. Salzsäure, — kommt Selen mit dem Destillat in die Vorlage, und die Vorlagelösung färbt sich

durch ausgeschiedenes Jod. Gute Resultate haben wir erzielt, wenn die $^1/_3$ des Volums konz. Salzsäure enthaltende Lösung zur Austreibung des Chlors nur so lange gekocht wurde, dafs das ganze Volum sich nicht mehr als um $^1/_3$ verringerte.

Diese Bedingungen lassen sich leicht einhalten. Nach unseren Erfahrungen wird aus Lösungen, die bei einem ganzen Volum von 75 ccm 25 ccm konz. Salzsäure (spez. Gew. 1.2) enthalten, der ganze Gehalt an Chlor, welcher der Reduktion von 0.2 g Selensäure zu seleniger Säure entspricht, in 10 Minuten frei gemacht. Die Einzelheiten dieser Versuche sind in der folgenden Tabelle gegeben:

Se = 79.1, O = 16.

Angewandtes SeO_3	Volum bei Beginn	Angew. HCl (spez. Gw. 1.2)	Dauer des Versuches	Gefundenes SeO_3	Fehler
g	ccm	ccm	Min.	g	g
0.0572	75	25	10	0.0568	−0.0004
0.0572	75	25	10	0.0569	−0.0003
0.1144	75	25	10	0.1143	−0.0001
0.1144	75	25	10	0.1137	−0.0007
0.1144	75	25	10	0.1147	+0.0003
0.2288	75	25	10	0.2233	−0.0005
0.2288	75	25	10	0.2279	−0.0009

The Kent Chemical Laboratory of Yale College New Haven, Conn.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1895.

Über die Reduktion der Selensäure durch Bromkalium in saurer Lösung.

Von

F. A. Gooch und W. S. Scoville.[1]

Frühere Abhandlungen aus unserem Laboratorium haben gezeigt, dafs Bromkalium in saurer Lösung und unter bestimmten Bedingungen als gutes Reduktionsmittel für Arsensäure und Tellursäure angewandt werden kann. Ähnliche Versuche haben wir jetzt über die Reaktion zwischen Kaliumbromid und Selensäure gemacht.

Die Selensäure für die Versuche wurde nach einem früher angegebenen Verfahren durch Oxydation von reinem, weifsem, zweifach sublimiertem Selendioxyd mittels Kaliumpermanganat dargestellt. Mit Schwefelsäure und Kaliumbromid zusammengebracht macht die Selensäure Brom frei, doch hängt die Menge ab vom Säureüberschufs, der angewandten Menge Bromkalium und der eingehaltenen Temperatur. Durch Kochen der Lösung kann man das Brom entfernen, in irgend einer passenden Vorlage mit Jodkaliumlösung auffangen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfatlösung bestimmen. Wir haben einen Apparat angewandt, der schon bei ähnlichen Versuchen in unserem Laboratorium benutzt wurde und besonders geeignet für diesen Destillationsprozefs ist. Die Ausführungsröhre einer Voit'schen Waschflasche, die als Retorte diente, war mit der inneren Röhre einer Drechel'schen Waschflasche als Vorlage verbunden. Als Sicherheitsvorlage diente ein Will-Varrentrap'scher Absorptionsapparat. Um das Brom besser überzuführen und ein ruhiges Sieden zu veranlassen, wurde ein langsamer Strom von Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet. Wie die folgenden Versuche zeigen, hängt die Anwendbarkeit des Verfahrens für quantitative Zwecke von den relativen Mengen der angewandten Reagentien ab. Die Tabelle enthält die durch Anwendung wechselnder Mengen von Säure und Bromid, und bei verschiedener Einwirkungszeit erhaltenen Resultate. Die Berechnung beruht auf der Voraussetzung, dafs die selenige

[1] Ins Deutsche übertragen von Edmund Thiele, München.

Säure als Reduktionsprodukt folgender Gleichung entsteht: $H_2SeO_4 + 2HBr = H_2SeO_3 + H_2O + Br_2$.

Se = 79.1, O = 16.

	SeO_3 angewandt als H_2SeO_4 g	Angew. H_2SO_4 verdünnt 1:1 ccm	Angew. KBr g	Volum bei Beginn der Reaktion ccm	Volum bei Schluſs der Reaktion ccm	SeO_3 gefunden g	Fehler g
(1)	0.1145	5	1	60	25	0.1140	−0.0005
					15	0.1193	+0.0048
(2)	0.1145	5	5	60	30	0.1134	−0.0011
					23	0.1184	+0.0043
(3)	0.1145	10	1	60	27	0.1134	−0.0011
					23	0.1141	−0.0004
(4)	0.1145	20	1	60	35	0.1152	+0.0007
(5)	0.1145	20	1	60	35	0.1144	+0.0001
(6)	0.1145	20	5	60	45	0.1172	+0.0027

Es zeigt sich, daſs der Betrag am abgeschiedenen Jod von der angewandten Gewichtsmenge Kaliumbromid, der Stärke der Schwefelsäure, und dem Grade der Konzentration der Lösung während der Destillationsdauer abhängig ist. Wenn die angewandten Mengenverhältnisse richtig sind, läſst sich das Brom sehr schnell aus der Lösung entfernen, welche dabei vollkommen farblos zurückbleibt. Bei längerer Dauer des Kochens färbt sich die Lösung wieder, und durch das Destillat wird in einer klaren Lösung von Jodkalium wiederum Jod ausgefällt, während in der zurückbleibenden Lösung Selen deutlich sichtbar wird. Ist die angewandte Menge von Bromkalium zu groſs, so wird Brom in der Lösung hartnäckig zurückgehalten, und es tritt überhaupt keine Entfärbung ein, bevor die zweite Reduktionsphase beginnt. Ist der Gehalt an Bromkalium und Schwefelsäure sehr gering, so geht der Reduktionsprozeſs sehr langsam vor sich. Bei verhältnismäſsig hohem Gehalt an Schwefelsäure gegenüber dem Bromkalium dauert die Entfärbung der Lösung am längsten. Als beste Mengenverhältnisse fanden wir die folgenden: 0.25 g Selensäure oder weniger, 20 ccm verdünnter Schwefelsäure, 1 g Kaliumbromid, und als Volum 60 ccm. Unter diesen Bedingungen verläuft, wie auch die Versuche 4 und 5 der vorhergehenden Reihe zeigen, die Reduktion fast theoretisch, wenn die Destillation so lange fortgesetzt wird, bis die Lösung wieder deutlich gefärbt ist. Dieser Punkt ist

ungefähr erreicht, wenn noch 35 ccm Lösung zurückgeblieben sind. Die folgende Tabelle zeigt die unter diesen Bedingungen erhaltenen Resultate:

SeO_3 angewandt als H_2SeO_4	Verdünnte H_2SO_4 1:1	KBr angewandt	Volum bei Beginn der Reaktion	Volum bei Schluſs der Reaktion	SeO_3 gefunden	Fehler
g	ccm	g	ccm	ccm	g	g
0.0590	20	1	60	35	0.0588	−0.0002
0.0590	20	1	60	35	0.0591	+0.0001
0.0614	20	1	60	35	0.0616	+0.0002
0.0614	20	1	60	35	0.0607	−0.0007
0.1180	20	1	60	35	0.1177	−0.0003
0.1180	20	1	60	35	0.1180	0.0000
0.1534	20	1	60	35	0.1527	−0.0007
0.2349	20	1	60	35	0.2350	+0.0001

Aus den Zahlen geht hervor, daſs, unter Einhaltung der angeführten Bedingungen, die Reduktion der Selensäure durch Kaliumbromid in saurer Lösung mit einer Gesetzmäſsigkeit verläuft, welche die Anwendbarkeit der Reaktion für die quantitative Analyse äuſserst geeignet erscheinen läſst.

The Kent Chemical Laboratory of Yale College, New Haven, Conn.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1895.

Ein explosives Doppelsalz von Cyankalium mit Kaliumnitrit.

Von

K. A. Hofmann.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Weith spricht in seiner Abhandlung[1] über das Nitroprussidnatrium von einer Synthese dieses Salzes, die er in folgender Weise ausführte.

Eine verdünnte Lösung von Ferrocyannatrium und Kaliumnitrit wird mit stark verdünnter Schwefelsäure und Eisenchlorid versetzt. Der anfangs entstandene Niederschlag von Berlinerblau löst sich nach wiederholtem Umschütteln wieder zu einer braunen Flüssigkeit auf. Nach dreitägigem Stehen enthält diese viel Nitroprussidnatrium.

Beilstein[2] findet bei obiger Darstellung die Anwendung eines Ferrosalzes rationeller.

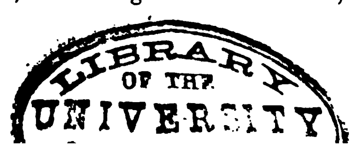
Ich erhielt eine gute Ausbeute an Nitroprussidnatrium durch Einwirkung einer konz. Eisenvitriollösung auf die gemischte wässerige Lösung gleicher Gewichtsteile Natriumnitrit und Cyankalium. Man nimmt zweckmäfsig das fünffache Gewicht Eisenvitriol vom angewandten Natriumnitrit. Es findet eine ziemlich lebhafte Reaktion statt, bei der Stickoxyd und Stickstoff entweichen, während viel Eisenhydroxyd entsteht. Nach fünfstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur versetzt man mit Natronlauge bis zur schwachalkalischen Reaktion und erwärmt kurze Zeit auf ca. 25°. Das Filtrat vom Eisenhydroxyd enthält neben wenig Ferrocyansalz viel Nitroprussidnatrium.

Diese Bildungsweise veranlafste mich nun zu untersuchen, ob nicht vielleicht Cyankalium und Kaliumnitrit für sich ein Zwischenprodukt geben könnten, das dann durch das Ferrosalz in Nitroprussidsalz übergeführt würde.

---

[1] *Lieb. Ann.* **147**, 337.

[2] *Org. Chem.* (1886) **1**, 1123. Vergl. auch Prudhomme, *Compt. rend.* **3**, **45**.



Kocht man die gemischte wässerige Lösung von Cyankalium und Kaliumnitrit, so zerfällt ersteres in Ammoniak, kohlensaures und ameisensaures Kali, während aus dem Nitrit viel Nitrat entsteht.

Läfst man die konz. wässerige Lösung gleicher Gewichtsmengen der beiden Salze über Schwefelsäure eindunsten, so krystallisiert zunächst reines Cyankalium aus. In den späteren Krystallisationen findet sich neben diesem eine in kleinen, kurzen stark doppeltbrechenden Prismen krystallisierende Substanz. Um diese rein zu erhalten, verfährt man folgendermafsen:

50 g Kaliumnitrit und 20 g Cyankalium von 99 % werden in möglichst wenig Wasser gelöst, vom abgeschiedenen Schlamm abfiltriert und in einem Vakuumexsiccator über Schwefelsäure eingedunstet. Nach ca. 14 Tagen scheidet sich eine Krystallkruste ab, die unter dem Mikroskope betrachtet einfach brechende Würfel von Cyankalium mit eingelagerten doppeltbrechenden Prismen enthält.

Aus dem Filtrate scheiden sich beim weiteren Eindunsten nur diese charakteristischen kurzen Prismen ab.

Zur Analyse wurde dieses vollkommen homogene Präparat zwei Stunden lang im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.

Berechnet für $KCNKNO_2 + \frac{1}{2}H_2O$:		Gefunden:	
49.1 %	K	49.3 %	49.2 %
7.5 „	C	7.6 „	7.2 „
17.6 „	N	17.3 „	
0.6 „	H	0.7 „	

Die Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmung bereiteten grofse Schwierigkeiten. Da bei der Zersetzung in der Hitze Kaliumkarbonat entstehen mufste, so wurde mit viel Bleichromat sorgfältig gemischt und auf mehrere Porzellanschiffchen verteilt. Auf das Verreiben der Substanz mit dem Bleichromat ist besonderes Gewicht zu legen, da Teilchen von nur wenigen Milligramm Gewicht hinreichen, das Verbrennungsrohr zu zertrümmern.

Die Substanz explodiert nämlich beim Erhitzen auf 400—500° mit betäubendem Knall. Direkt mit einer Flamme berührt, zersetzt sie sich mit nur schwacher Detonation. Gegen selbst starke Induktionsfunken ist sie unempfindlich, ebenso gegen Stofs oder Schlag. Dies letztere machte von vornherein die Auffassung der Substanz als Doppelsalz wahrscheinlich. Denn das Kalisalz einer neuen Säure von obiger Zusammensetzung würde voraussichtlich den Salzen der Knallsäure vergleichbar schon durch geringe äufsere Anstöfse zur Explosion gebracht werden.

Mit Silbernitrat in neutraler Lösung giebt das Salz Cyansilber und Silbernitrit, die wegen der nicht unbeträchtlichen Löslichkeit des letzteren in heiſsem Wasser leicht getrennt werden können.

Bringt man die konz. wässerige Lösung im Vakuum über Schwefelsäure zur Krystallisation, so scheiden sich anfangs Würfel oder Oktaëder von Cyankalium ab und erst in den späteren Fraktionen findet sich das Doppelsalz wieder. Es erfolgt also schon durch Wasser eine teilweise Spaltung in die Einzelsalze.

Nach all dem ist die Substanz ein Doppelsalz und nicht etwa ein Salz einer neuen Säure.

Die furchtbare Gewalt, mit der bei höherer Temperatur die Zersetzung erfolgt, steht übrigens im Einklang mit dem Verhalten der Nitrite gegen verbrennbare Körper im allgemeinen.

A. Angeli[1] fand z. B., daſs ein Gemisch von Rhodankalium und Salpeter sich beim Schmelzen nur unter schwacher Entflammung zersetzt; ein Gemenge von Kaliumnitrit und Rhodankalium aber detoniert auf das heftigste und übt mechanische Wirkungen aus, ähnlich denen von explodierendem Nitroglycerin.

Auf die vorhergehende Bildung von Nitrit führt Angeli auch die heftige Explosion des aus Salpeter, Kaliumkarbonat und Schwefel bestehenden Knallpulvers zurück.

Die im Vergleich mit den Nitratgemischen viel stärkere Brisanz der Nitritmischungen wird wohl in erster Linie verursacht durch die Schnelligkeit, mit der die Zersetzung erfolgt.

In dem beschriebenen Doppelsalz spielt nun das Cyankalium die Rolle einer oxydierbaren Substanz, der Kohlenstoff wird zu Kohlenoxyd, das Kalium zu Kaliumoxyd und der Stickstoff wird als solcher frei.

---

[1] *Atti R. Acc. Lincei Rendic.* (1894) 1, 510—514. Vergl. auch S. Tanatar, *Journ. russ. phys. chem. Ges.* **1893** [1], 342—345.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1895.

Über das Nitroprussidnatrium.

Von

K. A. Hofmann.

(Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.)

Erste Mitteilung.

Reduktion zu Amidoprussidnatrium.

Im Zusammenhange mit den Arbeiten über Nitrosoverbindungen des Eisens, die ich in Gemeinschaft mit Herrn O. F. Wiede ausführte, habe ich auch das Nitroprussidnatrium näher untersucht und bin dabei zu Resultaten gelangt, die ich hier in mehreren gesonderten Abhandlungen mitteilen will.

Die von Gerhardt aufgestellte und von Kyd,[1] Städeler[2] und Pavel[3] bestätigte Formel des Nitroprussidnatriums: $FeCy_5NONa_2 + 2H_2O$ kann in analytischer Hinsicht als wohlbegründet gelten.

Über den inneren Aufbau dieses merkwürdigen Salzes haben die bisherigen Untersuchungen keinen Aufschlufs gegeben. Meine Versuche bezogen sich in erster Linie auf die für die Nitroprussidsalze charakteristische Stickoxydgruppe.

Schon Weith[4] hat versucht, die Stickoxydgruppe des Nitroprussidnatriums zu reduzieren. Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine gekühlte wässerige Lösung von Nitroprussidnatrium erhielt er einen Körper, der beim Versuche, ihn aus verdünntem Alkohol umzukrystallisieren, sich zersetzte unter Bildung von Eisenhydroxyd, Ammoniak und Ferrocyannatrium.

Trotzdem Weith dieses Reduktionsprodukt nicht in reinem Zustande erhalten konnte und darum auch keine Analysen mitteilt, hat er doch, wie aus dem Vergleiche seiner Angaben mit meinen Resultaten hervorgehen wird, richtig angenommen, dafs die Verbindung eine durch Reduktion der Stickoxydgruppe entstandene

[1] *Lieb. Ann.* 74, 340.
[2] *Lieb. Ann.* 151, 17.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 15, 2613.
[4] *Lieb. Ann.* 147, 328.

Amidogruppe enthalte. Oxydationsmittel, wie Chlorkalk und verdünnte Schwefelsäure oder Kaliumnitrit und verdünnte Säure geben mit dem Reduktionsprodukte eine charakteristische blaue oder violette Färbung, die fast genau dieselbe Nüance zeigt, wie die mit Nitroprussidnatrium und Schwefelalkali erzeugte.

Ich löste 12 g Nitroprussidnatrium in 100 g Wasser und trug in die durch Eis und Kochsalz auf -5^0 abgekühlte Lösung 250 g 4 %iges Natriumamalgam innerhalb 2 Stunden unter stetigem Umschütteln ein.

Schon die ersten Portionen des Reduktionsmittels erzeugten eine intensiv rotgelbe Färbung, die auf der Bildung des basischen Natronsalzes der Nitroprussidwasserstoffsäure beruhte. Ohne dafs Ammoniak entwich, schieden sich allmählich hellgelbe kurze Nadeln aus der Lösung ab, deren Menge durch schliefslichen Zusatz von 25 ccm Sprit erheblich vermehrt wurde. Der abgesaugte krystallinische Niederschlag wurde in möglichst wenig eiskaltem Wasser gelöst, filtriert und durch allmählichen Zusatz des gleichen Volums Alkohol als hellgelbes Krystallpulver gefällt. Durch längeres Stehen bei 0^0 ging dieses allmählich in gröfsere Nadeln über. Die Ausbeute an so gereinigtem lufttrockenen Produkt betrug aus 12 g Nitroprussidnatrium 4 g. Die Darstellung auf diesem Wege gelingt nur unter stetiger Eiskühlung. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich die wässerige Lösung schon nach wenigen Stunden unter Grünfärbung, dann entweicht Ammoniak, während Eisenhydroxyd niederfällt und Ferrocyannatrium in Lösung geht.

Mit Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure entsteht eine prachtvoll rotviolette Lösung.

Mit Ferrosulfat eine hell grünlichblaue Fällung.

Mit Ferrichlorid eine tief blaugrüne Fällung.

Mit verdünnter Salzsäure grüne Lösung. Beim Erhitzen mit Natronlauge sogleich Ammoniak, Eisenhydroxyd und Ferrocyannatrium.

Beim Erhitzen mit Hydroxylamin in verdünnter Natronlauge rotgelbe und dann prachtvoll blaustichig rote Lösung.

Die Analyse des über Schwefelsäure zur Gewichtskonstanz getrockneten Präparates ergab:

Berechnet für $FeC_5N_6H_2Na_3 + 2^1/_2H_2O$:		Gefunden
Fe	17.7 %	18.0 %
N	26.5 „	26.0 „
Na	21.8 „	21.5 „
H_2O	14.2 „	13.8 „

Zur Eisen- und Natriumbestimmung wurde die Substanz durch Abrauchen mit Schwefelsäure zerstört, mit Ammoniak in der Siedehitze das Eisenhydroxyd gefällt und aus dem Filtrate durch Abdampfen und Glühen das Natrium als Sulfat abgeschieden.

Zur Stickstoffbestimmung wurde mit Bleichromat im Schiffchen nach der Methode von DUMAS verbrannt. Da die Substanz schon bei gewöhnlicher Temperatur spurenweise Ammoniak abgiebt, so erklärt sich das Defizit im Stickstoffgehalte. Die Bestätigung der obigen analytischen Formel brachte die Identifizierung des durch Reduktion mit Natriumamalgam aus Nitroprussidnatrium erhaltenen Produktes mit dem folgenden.

Einwirkung von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium.

Nach PLAYFAIR[1] zersetzt überschüssiges Ammoniak selbst in der Kälte die löslichen „Nitroferrocyanverbindungen". Es entweicht Stickstoff und eine nicht krystallisierte schwarze Substanz bleibt zurück. Zu einem sehr charakteristischen, schön krystallisierten Derivat gelangt man auf folgendem Wege:

30 g Nitroprussidnatrium werden mit 120 g destillierten Wassers übergossen, das Gefäfs in eine Eis- und Kochsalzmischung gestellt und ein mäfsig rascher Ammoniakstrom eingeleitet. Die Temperatur der Lösung soll nicht über 20° steigen, da sonst leicht Zersetzung eintritt unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von Ferrocyannatrium. Findet selbst bei +10° keine weitere Absorption des Ammoniakgases mehr statt, so stellt man in einem lose bedeckten Gefäfse zur Krystallisation. Unter fortwährender Gasentwickelung scheiden sich aus der tief braungelb gefärbten Lösung bernsteingelbe Prismen oder Nadeln ab. Die Ausbeute des auf Thon getrockneten Produktes beträgt 24 g.

Hat man reines Nitroprussidnatrium verwendet (namentlich ein Gehalt an Ferricyankalium ist zu vermeiden) und die Temperatur, wie angegeben, reguliert, so sind die Krystalle absolut rein. Umkrystallisieren aus Wasser ist unausführbar, da die schon bei Zimmertemperatur eintretende, wenn auch geringfügige Zersetzung die Krystallisation verhindert. Durch Lösen in Wasser und vorsichtigen Zusatz von Alkohol kann man den Körper in Form eines hellgelben, aus feinen Nadeln bestehenden Krystallpulvers erhalten.

Die allgemeinen Reaktionen sind folgende: Die gelbe wässerige

[1] *Lieb. Ann.* 74, 318 ff.

Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Eisenhydroxyd, Entwickelung von Ammoniak und Bildung von Ferrocyannatrium. Zusatz von Natronlauge beschleunigt diese Zersetzung.

Beim Erhitzen mit Hydroxylamin und verdünnter Natronlauge entsteht nach vorübergehendem Gelbrot eine intensiv blaustichig rote Lösung.

Mit Ferrosulfat hellgrünlich blaue Fällung.

Mit Ferrichlorid tief blaugrüner Niederschlag.

Mit Chlorkalk und verdünnter Schwefelsäure, oder besser Essigsäure, intensiv rotviolette Lösung.

Diese Reaktionen stimmen also völlig mit denen des kurz zuvor beschriebenen Reduktionsproduktes überein.

Zur Analyse wurden die frisch bereiteten Krystalle nach einstündigem Liegen auf porösem Thon verwendet.

Berechnet für $FeC_5N_6H_2Na_3 + 6H_2O$:		Gefunden:	
Fe	14.7 %	14.4 %	14.5 %
C	15.8 „	15.4 „	
N	22.1 „	22.2 „	21.9 „
Na	18.2 „	17.9 „	
H_2	3.7 „	4.1 „	
NH_3	4.4 „	4.2 „	4.5 „

Zur Ammoniakbestimmung wurde mit 10%iger Natronlauge zum Sieden erhitzt und das Ammoniak in $^1/_{10}$ Normal-Schwefelsäure aufgefangen und mit Kalilauge zurücktitriert.

Durch mehrstündiges Erhitzen auf 105° verliert die Substanz unter Grünfärbung 30.5% an Gewicht. Offenbar entweicht neben dem Krystallwasser teilweise auch das chemisch gebundene Ammoniak.

Der Cyangehalt wurde nach Rose's Methode bestimmt.

Berechnet:	Gefunden:
34.3 %	33.9 %

Das Silbersalz wurde aus dem Natriumsalz durch Umsetzung mit Silbernitrat in wässeriger Lösung bei Gegenwart von völlig neutralem Ammonnitrat dargestellt. Dieser Zusatz hatte den Zweck, eventuell ausgeschiedenes Silberoxyd zu lösen. Der weiſse auf Thon getrocknete Niederschlag bestand aus mikroskopischen Schüppchen.

Für lufttrockene Substanz ergab die Analyse:

Berechnet für $FeC_5N_6H_2Ag_3 + 3H_2O$:		Gefunden:
Fe	9.6 %	9.8 %
Ag	55.9 „	56.0 „
N	14.4 „	14.3 „
H_2O	9.3 „	8.7 „

Zur Silberbestimmung wurde mit Schwefelsäure abgeraucht, schwach geglüht, mit verdünnter Salpetersäure einige Stunden in der Wärme digeriert, mit Ammoniak heifs versetzt und im Filtrate vom Eisenhydroxyd mit Salzsäure das Silber als Chlorsilber abgeschieden.

Durch diese Analysen des Natrium- und des Silbersalzes ist nun bewiesen, dafs eine dreibasische Säure zu Grunde liegt, die einen Ammoniakrest anders als durch blofse Salzbildung gebunden enthält.

Dies läfst sich in folgendem Versuche anschaulich machen: Man löst einige Centigramme des Natronsalzes in Wasser und fügt ein Körnchen Natriumnitrit hinzu. Auf Zusatz von etwas Essigsäure zu der kalt gehaltenen Lösung erfolgt sofort Entwickelung von Stickstoff. Hat man an Stelle des Natronsalzes ein Ammonsalz, wie Chlorammon genommen, so erfolgt in der Kälte keine Gasentwickelung.

Natronlauge macht in der Kälte erst nach einiger Zeit Ammoniak frei und man kann mehrere Tage stehen lassen, ehe alles Ammoniak entwickelt ist.

Versetzt man das feingepulverte Salz mit wasserfreiem Methylalkohol und leitet trockenes Chlorwasserstoffgas ein, so entsteht eine grünlichgelb gefärbte Lösung, die vom Chlornatrium abfiltriert nach einiger Zeit unter teilweiser Zersetzung hellgrünliche Krusten abscheidet, die ebenfalls beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak ausgeben.

Aus dem Silbersalze einen Ester darzustellen, mifslang trotz mehrfacher Versuche.

Man darf bestimmt behaupten, dafs der Ammoniakrest in dem Ammoniakderivat anders gebunden ist, als durch blofse Salzbildung. Dies wird völlig bewiesen durch das erst später zu besprechende Verhalten gegen Stickoxyd und gegen salpetrige Säure, sowie dadurch, dafs, wie bald gezeigt werden wird, das Nitropussidnatrium bei der Einwirkung von substituiertem Ammoniak, wie Mono- und Diäthylamin keinen Äthylaminrest aufnimmt.

Dafs die drei Natriumatome gleichartig und damit an Cyan gebunden sind, erhellt aus folgendem. Behandelt man das Silbersalz mit Jodmethyl, so findet alsbald tiefer greifende Zersetzung statt, unter Hinterlassung eines bläulichgrauen Eisen und Cyan enthaltenden Rückstandes und Abspaltung des am betäubenden Geruch leicht kenntlichen Methylkarbylamins. Damit ist bewiesen, dafs das

Silber wenigstens teilweise an Cyan gebunden ist. Gleiches folgt dann für das Natrium im Natronsalz.

Die drei Natriumatome sind aber mit derselben Kraft im Moleküle gebunden und damit an Stelle gleichartiger Wasserstoffatome der hypothetischen Säure. Denn wäre diese nicht gleichartig dreibasisch, so würde aus Nitroprussidnatrium, das nur zwei Natriumatome enthält, mit Ammoniak kein Salz entstehen, das drei Natriumatome gebunden enthält, da ja offenbar ein Mangel an Natrium im Reaktionsgemisch vorhanden ist, was zur Bildung eines sekundären Natriumsalzes führen würde, wenn nicht die drei Sättigungseinheiten der Säure gleich stark wären. Ammoniak spielt nämlich den Eisencyanverbindungen gegenüber nur die Rolle einer sehr schwachen Base und ist keineswegs im stande, das Natron zu ersetzen. Deswegen enthält auch das Salz keine salzbildende Ammoniumgruppe.

Es ist aber mit dem Eintritt dreier Natriumäquivalente das Sättigungsvermögen der Säure erschöpft, denn aus Nitroprussidnatrium und Natriumamalgam, also bei starkem Überschufs von Natronlauge entsteht auch nur dasselbe tertiäre Natronsalz wie bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium.

Ist nun der Ammoniakrest als Amido- oder Imidogruppe vorhanden?

Die Entstehung aus Nitroprussidnatrium mit Natriumamalgam läfst an sich schon die Gegenwart der wasserstoffreicheren Amidogruppe vermuten. Wäre eine Imidogruppe vorhanden, so müfste man erwarten, dafs das Silbersalz vier Atome Silber enthielte, da ja die Imidogruppe, soweit sie an elektronegative Komplexe gebunden ist, wie dies hier der Fall ist, dem Silber gegenüber spezifisch sauren Charakter besitzt.

Das unten beschriebene Verhalten gegen salpetrige Säure läfst sich mit der Existenz einer Imidogruppe nicht vereinbaren.

Man könnte nun vermuten, dafs bei der Einwirkung von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium die Stickoxydgruppe gegen Amid ersetzt werde. Dafs es sich aber hier um einen Reduktions- und nicht um einen Substitutionsprozefs handelt, erhellt daraus, dafs Monoäthyl- und Diäthylamin, ebenso wie Ammoniak, Amidoprussidnatrium liefern, ohne dafs die Alkylreste eintreten.

Leitet man in eine konzentrierte wässerige Lösung von Nitroprussidnatrium einen langsamen Strom von dampfförmigem Monoäthylamin, so findet eine lebhafte Stickstoffentwickelung statt. Man

kühlt zweckmäſsig mit Eis, da zu starke Erwärmung unter Abscheidung von Eisenhydroxyd zur Bildung von Ferrocyannatrium führt. Aus der braungelben Lösung läſst sich mit Alkohol eine hellgelbe amorphe Fällung erhalten. Durch Auflösen in wenig Wasser und allmählichen Zusatz von Alkohol wurde der Körper annähernd gereinigt. Er gab alsdann folgende Reaktionen:

Mit Hydroxylamin und verdünnter Natronlauge rotgelbe Lösung, beim Erhitzen prächtig rot. Mit Natriumnitrit und Essigsäure Gasentwickelung und bald darauf Violettfärbung. Mit Natronlauge erhitzt Ammoniak und Abscheidung von Eisenhydroxyd.

Die Analyse ergab für über Schwefelsäure während einiger Stunden getrocknete Substanz:

Fe	15.3%	C	16.2%
Na	19.2%	H_2O	26.0%.

Der Körper $FeC_5N_6H_2Na_3 + 5H_2O$ hätte:

Fe	15.5%	C	16.6%
Na	19.1%	H_2O	25.0%.

Es ist also der Äthylaminrest nicht eingetreten, sondern das Nitroprussidnatrium einfach reduziert worden.

Dies merkwürdige Resultat fand ich bei den anderen mir zu Gebote stehenden Aminen bestätigt: Reines bei 56° siedendes Diäthylamin wurde in 10%iger alkoholischer Lösung im starken Überschusse zu fein gepulvertem Nitroprussidnatrium gegeben. Nach zweistündigem Digerieren war das Nitroprussidnatrium teils gelöst, teils in einen hellgelben amorphen Rückstand verwandelt, wobei nur eine schwache Gasentwickelung zu beobachten war. Das Filtrat schied nach vierstündigem Stehen unter fortwährender, wenn auch schwacher Gasentwickelung schöne hellgelbe verfilzende Nadeln ab. Diese wurden nach dem Absaugen in wenig Wasser gelöst und durch vorsichtigen Alkoholzusatz in demselben Krystallzustande wieder gefällt.

Die Reaktionen waren folgende:

Schwefelammon gab keine Färbung.

Ferrosulfat gab in der gelben wässerigen Lösung einen hellbläulich grünlichen Niederschlag.

Ferrichlorid gab einen tief blaugrünen Niederschlag. Mit Hydroxylamin und verdünnter Natronlauge rotgelbe, beim Erhitzen prachtvoll blaustichig rote Lösung. Beim Erhitzen mit Natronlauge reiner

Ammoniakgeruch. Eine Stunde im Exsiccator getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

Berechnet für $FeCy_5NH_2Na_3 + 7H_2O$:		Gefunden:	
Fe	14.1%	13.8%	
C	15.1%	15.2%	14.8%
N	21.2%	—	21.5%
H	4.0%	4.3%	
H_2O	31.7%	31.2%	
NH_3	4.3%	4.1%	

Nach alledem liegt die längstbesprochene Verbindung vor, die zuerst durch Reduktion mit Natriumamalgam, dann durch Einwirkung von Ammoniak und von Äthylamin aus Nitroprussidnatrium erhalten wurde. Ein Unterschied liegt nur im Wassergehalt.

Wie aber schon WEITH[1] beobachtet hat und ich vielfach bestätigen konnte, hat auch das Ferrocyannatrium die Fähigkeit, in mindestens zwei Verhältnissen Krystallwasser aufzunehmen. Fällt man eine wässerige Lösung mit Alkohol, so kann man bald das Salz $FeCy_6Na_4 + 10H_2O$ in farblosen dünnen Nadeln, bald das Salz $FeCy_6Na_4 + 12H_2O$ in gelben isometrischen Nadeln erhalten, wobei nur die Konzentration des schliefslichen Alkoholwassergemisches ausschlaggebend erscheint.

Die Reduktion des Nitroprussidnatrium durch Mono- und Diäthylamin ist übrigens wohl erklärlich, wenn man bedenkt, dafs ersteres in alkalischer Lösung, wie sie ja in Gegenwart der beiden starken Basen vorliegt, ein sehr starkes Oxydationsmittel ist.[2] Kaliumpermanganat spaltet die Alkylamine[3] in Ammoniak und Alkohole, die dann weiter zu Aldehyden und Säuren oxydiert werden. Da nun Nitroprussidnatrium mit Ammoniak unter Stickstoffentwickelung die Amidoverbindung liefert, so ist die Reaktion mit den Alkylaminen leicht verständlich.

Trimethylamin im reinen Zustande mit Nitroprussidnatrium zusammengebracht, giebt eine ziemlich lebhafte Stickstoffentwickelung. Da aber die Reaktion trotz Eiskühlung nur Ferrocyannatrium und Eisenhydroxyd lieferte, so wurde der Versuch mit einer 10%igen alkoholischen Lösung von Trimethylamin wiederholt. Hier konnte nur das Amidoderivat des Nitroprussidnatriums isoliert werden. Die Identifizierung geschah nur qualitativ, doch bewies der beim Erhitzen

[1] *Lieb. Ann.* **147**, 329.
[2] *Lieb. Ann.* **151**, 21.
[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 8, 1237.

mit Natronlauge auftretende reine Ammoniakgeruch, dafs kein Trimethylamin eingetreten war.

Da aus Nitroprussidnatrium mit Diäthyl- und Monoäthylamin, sowie den anderen stark basischen Aminen dieselbe Verbindung entsteht wie durch Einwirkung von Ammoniak, so wird man den Bildungsvorgang der Amidogruppe nicht als einen Substitutions-, sondern als einen Reduktionsprozefs aufzufassen haben.

Dafs Ammoniak reduzierend wirken kann, zeigt das Verhalten des Ammonsulfates beim Erhitzen, wobei sich wenigstens teilweise Stickstoff, Wasser und schweflige Säure bilden.

Noch viel näher als dieses Beispiel liegt die Zersetzung des Ammonnitrates und -nitrites, von denen das letztere schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Stickstoff und Wasser zerfällt.

Nachdem also die Amidoprussidverbindung durch Reduktion entstanden ist, liegt es nahe, ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel zu prüfen.

Zuvor möchte ich aber einige, wenn auch resultatlose Versuche, die Substituierbarkeit der Amidowasserstoffatome betreffend, einschalten.

Essigsäureanhydrid wirkt bei gewöhnlicher Temperatur, selbst nach mehrstündigem Stehen, in keiner Weise ein. Nach zweitägigem Digerieren hatten sich die feinen Nadeln der Amidoverbindung in dickere gelbe Prismen verwandelt. Diese wurden in wenig kaltem Wasser gelöst und durch vorsichtigen Alkoholzusatz in Form gelber Nadeln abgeschieden.

Die Analyse ergab für $FeCy_5NH_2Na_3 + 6H_2O$

	Berechnet:	Gefunden:
Fe	14.7%	14.8%
N	22.1%	21.6%
H_2O	28.5%	27.5%.

Es wurde also das Ausgangsmaterial unverändert zurückerhalten. Kocht man mit Essigsäureanhydrid, so erfolgt Zersetzung unter Bildung von löslichem Berlinerblau und Acetamid, welches leicht am Geruch erkannt wurde.

Benzolsulfochlorid bewirkte, selbst nach zweitägigem Stehen mit der Amidoverbindung bei gewöhnlicher Temperatur, keine Veränderung. Um sicher zu gehen, wurde nach dem Filtrieren nur mit absolutem Alkohol gewaschen und die gelben Nadeln, nach zweistündigem Stehen über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume, analysiert.

Analyse für $FeC_5N_6H_2Na_3 + 5H_2O$

Berechnet:		Gefunden:
Fe	15.5 %	15.7 %
N	23.3 %	23.4 %
Na	19.1 %	18.7 %
H_2O	24.9 %	25.1 %.

Ich spreche damit dieses Produkt keineswegs als einheitliches Hydrat an. Dafs die Analyse scharf auf 5 Moleküle Wasser stimmt, rührt daher, dafs das Trocknen im Exsiccator gerade solange fortgesetzt worden war, dafs dieser Wassergehalt zurückblieb. Bei längerem Verweilen im Vakuum nimmt der Wassergehalt ab.

Also auch gegen Benzolsulfochlorid ist die Amidoverbindung reaktionslos. Ebenso wenig veränderte sie sich bei viertägigem Erhitzen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff auf 50° oder mit Chloroform auf dieselbe Temperatur. Auch in diesen letzteren Fällen wurde durch die Analyse der Augenschein bestätigt.

Jod in Jodkalium oder in Weingeist gelöst wirkt in charakteristischer Weise auf die Amidoverbindung ein. Nach circa einstündigem Stehen kann man mit Alkohol und Äther eine violettrot gefärbte wässerige Schicht fällen, der mit weiterem Alkohol und Äther alles Jod entzogen werden kann, ohne dafs die prächtig rotviolette Farbe verschwindet. Diese scheint mit der durch Schwefelalkali und Nitroprussidnatrium erzeugten identisch zu sein. In einer späteren Mitteilung wird hiervon näher die Rede sein. Isolierbar ist übrigens der violettrote Körper nicht. Beim Versuche, die konz. wässerige Lösung zum Krystallisieren zu bringen, erfolgte Zersetzung in Ferrocyannatrium, Eisenhydroxyd, Stickstoff und Ammoniak.

Die Oxydation mit Permanganat in kalter verdünnt schwefelsaurer Lösung ergab weder konstante Zahlen für den Sauerstoffverbrauch, noch auch irgend fafsbare Oxydationsprodukte. Im Durchschnitt wurden von einem Grammmolekül 7 g Sauerstoff aufgenommen. Die danach auftretende Mischfarbe von Violett und Grün läfst das Ende der Reaktion nicht sicher feststellen.

Permanganat in alkalischer Lösung liefert wohl ausschliefslich Nitroprussidnatrium.

Die Amidoverbindung wurde im fünffachen Gewichte Wasser gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit einer gesättigten Lösung von Permanganat versetzt, bis schliefslich die rotviolette Färbung einige Minuten bestehen blieb. Zur Zerstörung des überschüssigen Permanganats wurde mit einigen Tropfen Alkohol ver-

setzt und vom Mangansuperoxydhydrat abfiltriert. Das braunrote Filtrat gab auf Zusatz des gleichen Volumens Alkohol eine rotgelbe ölige Abscheidung. Die überstehende Lösung gab mit Schwefelammon intensiv blauviolette Färbung. Die Abscheidung wurde als basisches Nitroprussidkalium charakterisiert durch die Überführung in Nitroprussidkupfer. Aus diesem wurde dann mit Sodalösung Nitroprussidnatrium dargestellt.

Mit grofser Leichtigkeit erfolgt die Überführung der Amidoverbindung in Nitroprussidnatrium durch Stickoxyd und durch salpetrige Säure.

Man leitet Stickoxyd in eine mäfsig konz. Lösung des Amidoprussidnatriums und kühlt dabei vorsichtig mit Eis. Unter sehr schwacher Gasentwickelung geht im Verlaufe von zwei Stunden alles in Nitroprussidnatrium über. Durch vorsichtigen Zusatz von Alkohol fällt zunächst ein gelbes Pulver, während die überstehende Lösung die rotgelbe Farbe einer Nitroprussidnatriumlösung zeigt. Schwefelammon giebt die charakteristische intensive Violettfärbung.

Durch wiederholtes Lösen in Wasser und vorsichtiges Fällen mit Alkohol erhält man das gelbe Pulver in Gestalt wohl ausgebildeter gelber Nadeln.

Diese gaben mit Schwefelammon und einer Spur Essigsäure intensiv blauviolette Lösung.

Die Analyse bewies das Vorliegen des an anderer Stelle näher zu besprechenden quaternären Nitroprussidnatriums.

Berechnet für $FeC_5N_6Na_4O_2H.7H_2O$:		Gefunden:
Fe	12.4%	12.5%
N	18.7%	18.7%
Na	20.4%	19.9%
H_2O	28.0%	28.5%.

Bei 50° über Schwefelsäure verlor die Substanz $4^1/_2$ Moleküle Wasser.

Analyse für $FeC_5N_6Na_4O_2H + 2^1/_2H_2O$.

Berechnet:		Gefunden:
Fe	15.1%	15.5%
N	22.7%	22.7%
H_2O	12.1%	12.1%.

Die Formulierung dieser Rückverwandlung in Nitroprussidnatrium wird erschwert durch die Unmöglichkeit, den austretenden Stickstoff quantitativ zu bestimmen. Jedenfalls verläuft sie ganz glatt, da weder die Bildung andersgefärbter Produkte, wie dies bei

Verwendung von Natriumnitrit der Fall ist, eintritt, noch auch Eisenoxydabscheidung erfolgt.

Verläuft die Reaktion quantitativ, so müssen 380 Teile der Amidoverbindung 432 Teile rötliches Nitroprussidsilber liefern.

Ich erhielt, auf 380 Teile berechnet, 429 Teile eines bei 105° gewichtskonstanten rötlichweifsen Silbersalzes.

Von Interesse ist übrigens die Verteilung des Natrons in dem Reaktionsprodukt. Wie erwähnt, bildet sich durch Alkohol fällbares quaternäres Nitroprussidnatrium neben Alkohol-löslichem sekundärem. Da die Amidoverbindung drei Atome Natrium enthält, durch die Reaktion aber weder Alkali hinzugefügt wird, noch gebunden wird, so wäre die Bildung von tertiärem Nitroprussidnatrium zu erwarten. Statt dessen erfolgt die erwähnte ungleiche Verteilung der Base. Es scheint danach ein tertiäres Salz nicht existieren zu können. Wir werden später darauf zurückkommen.

Weit komplizierter als mit Stickoxyd reagiert die Amidoverbindung mit naszierender salpetriger Säure. 6 g der ersteren mit 1.2 g Natriumnitrit in eiskalter wässeriger Lösung geben beim Ansäuern mit Essigsäure lebhafte Gasentwickelung, worunter viel Stickoxyd. Die anfangs gelbe Lösung färbt sich alsbald von obenher violettrot. Versetzt man nach $^1/_2$ Stunde mit Natronlauge bis zur schwachalkalischen Reaktion und dann mit dem gleichen Volum Alkohol, so fällt ein orangegelber amorpher Niederschlag, während die Lösung unverkennbar die rotgelbe Farbe einer Nitroprussidnatriumlösung zeigt. Mit Schwefelammon tritt intensive Violettfärbung auf. Der anfangs amorphe Niederschlag geht nach mehrstündigem Verweilen unter der Lösung in schöne bernsteingelbe Nadeln über. Diese lassen sich durch wiederholtes Lösen im Wasser und langsames Ausfällen mit Alkohol in völlig einheitlichem Zustande erhalten.

Diese Operationen sind sämtlich in der Kälte auszuführen, da sonst unfehlbar nur Schmieren erhalten werden.

Beim Erhitzen mit Natronlauge wird kein Ammoniak entwickelt.

Die Analyse des auf Thon getrockneten Produktes ergab für $(FeCy_5Na_3)_2NONa + 16H_2O$

	Berechnet:	Gefunden:	
Fe	13.1%	13.0%	12.8%
N	18.0%	17.6%	17.9%
Na	18.9%	18.8%	18.5%
H_2O	33.8%	33.4%	
CN	30.5%	29.9%.	

Die Cyanbestimmung geschah nach ROSE's Methode.

Versetzt man die intensiv gelbe Lösung in eiskaltem Wasser mit Natriumnitrit, so findet beim Ansäuern mit Essigsäure eine kaum bemerkenswerte Gasentwickelung statt, wenn auf 1 Grammmolekulargewicht der Verbindung 1 Grammolekulargewicht Natriumnitrit genommen wurde. Die Lösung färbt sich schwach violettrot und enthält fast nur Nitroprussidnatrium. Auf Molekulargewichte berechnet, wurden statt 432 Teile Nitroprussidsilber 410 Teile erhalten.

Stickoxydgas färbt die wässerige Lösung alsbald braunviolett ohne Gasentwickelung. Nach dreistündigem Stehen war die Bildung von Nitroprussidnatrium vollständig. Statt 432 Teile Nitroprussidsilber wurden erhalten: 440 Teile.

Bei der Oxydation mit Permanganat in verdünnter schwefelsaurer Lösung nimmt eine Grammolekel scharf 16 g Sauerstoff auf. Da das Oxydationsprodukt Nitroprussidnatrium enthält, nachgewiesen mit Schwefelammon, so kann man annehmen, dafs durch das Permanganat eine Spaltung eingetreten sei, deren erstes Produkt Nitroprussidnatrium, deren zweites aber der an anderer Stelle zu besprechende, aus Nitroprussidnatrium und Hydroxylamin erhältliche, Körper von der Formel $FeCy_5Na_3OH$ ist.

Man könnte nun versucht sein, die Reaktion zwischen Amidoprussidnatrium und salpetriger Säure unter Annahme der eben besprochenen Verbindung als Zwischenprodukt zu formulieren.

Dagegen spricht indessen folgendes Resultat. 6 g des Amidokörpers wurden mit nur 0.95 g Natriumnitrit in Eiskühlung versetzt und mit Essigsäure angesäuert. Es fand lebhafte Gasentwickelung statt, darunter auch Stickoxyd. Nach $^1/_4$ Stunde war die Lösung schwach rotviolett gefärbt. Durch Zusatz von Natronlauge und Alkohol fiel ein grünstichig gelbes Öl, in dem sich nach zweistündigem Stehen in Eis glänzend gelbe Plättchen abschieden. Durch Aufstreichen auf Thon, Lösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol konnten diese von der anfänglich beigemengten Schmiere befreit werden. Sie stellten lebhaft schwefelgelbe glänzende Plättchen dar, die mit Hydroxylamin und Natronlauge in der Hitze prächtig blaustichig rote Lösung gaben. Mit Ferrochlorid trüber grünblauer Niederschlag, mit Ferrichlorid intensiv blauer Niederschlag.

Beim Erhitzen mit Natronlauge wurde viel Ammoniak abgespalten.

Mit Natriumnitrit und Essigsäure violette Lösung.

Die Analyse ergab:

Berechnet: $(FeCy_5Na_3)_2NH + 16H_2O$	Gefunden:
Fe 13.8 %	13.5 %
N 19.0 %	19.4 %
Na 17.0 %	17.2 %
H_2O 35.4 %	35.0 %
NH_3 2.1 %	1.9 %.

Dieses Produkt unterscheidet sich von dem vorhergehenden dadurch, dafs statt NONa der NHrest in der Analysenformel auftritt. Aus der Amidoverbindung leitet es sich durch einfachen Ammoniakaustritt zwischen zwei Molekülen ab.

Beide Körper scheinen einem Nebenprozesse ihre Entstehung zu verdanken. Dem entsprechen auch die schlechten Ausbeuten: aus 6 g Amidoverbindung, 1.5 g der erstbesprochenen, und 0.6 g der letztbesprochenen Verbindung. Wahrscheinlich spielt die Anwesenheit von freier Säure bei ihrer Bildung eine wesentliche Rolle.

Dafs sie nicht als eigentliche Zwischenprodukte aufzufassen sind, beweist der Umstand, dafs selbst geringe Mengen von Nitrit, wie sie im letzterwähnten Falle angewendet wurden, reichliche Mengen von Nitroprussidnatrium lieferten. Da ferner stets nicht unbeträchtliche Mengen von Stickoxyd frei werden, ob auch die Amidoverbindung in starkem Überschusse ist, so kann die Einwirkung der salpetrigen Säure auch nicht annähernd so glatt verlaufen, wie z. B. bei der Diazotierung oder bei der Überführung primärer Amine der Fettreihe in Alkohole und Stickstoff.

Die Amidogruppe im Amidoprussidnatrium zeigt also ein ganz anderes Verhalten als in den organischen Amidoverbindungen. Sie ist reaktionslos gegen Essigsäureanhydrid, gegen Benzolsulfochlorid und gegen Schwefelkohlenstoff. Oxydierende Mittel, wie Jod, Permanganat und die Oxyde des Stickstoffs verwandeln die Amidogruppe in die Stickoxydgruppe des Nitroprussidnatriums. Die Leichtigkeit, mit der dieser Vorgang erfolgt, führt zu der Annahme, dafs eine Eisenstickstoffbindung vorliegt. Denn eine an Kohlenstoff oder Stickstoff gebundene Amidogruppe konnte durch salpetrige Säure nicht in die Stickoxydgruppe verwandelt werden.

Angesichts der verhältnismäfsig grofsen Beständigkeit der Stickoxydeisenbindungen, z. B. in der Eisenheptanitrososulfosäure, ist aber wohl anzunehmen dafs eine an Eisen gebundene Amidogruppe die Tendenz zeigt, in die Nitrosogruppe überzugehen.

Dafs im Amidoprussidnatrium die Amidogruppe an Eisen ge-

bunden ist, wird durch die Cyanbestimmung nach ROSE's Methode bestätigt. Die auf S. 265 und S. 273 mitgeteilten Analysen beweisen, dafs beim Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd alles Cyan in Cyanquecksilber überführbar ist. Säfse nun die Amidogruppe an einer Cyangruppe, so könnte dies entweder mittels einer Kohlenstoff-Stickstoffbindung oder mittels einer Stickstoff-Stickstoffbindung geschehen.

Im ersteren Falle würde ein Cyanamiddervat vorliegen. Dies kann aber beim Kochen mit Quecksilberoxyd nicht quantitativ Quecksilbercyanid liefern. Auch wäre dann zu erwarten, dafs die Amidogruppe dem Silber gegenüber saure Natur besäfse, was durch die Analyse S. 265 widerlegt wird.

Nimmt man eine Stickstoff-Stickstoffbindung an, so wäre einerseits die quantitative Bildung von Quecksilbercyanid kaum möglich, andererseits aber müfste beim Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazinsulfat erhältlich sein, was nicht der Fall ist.

Verzichtet man zunächst auf jede spezielle Vorstellung hinsichtlich der Gruppierung der Cyanreste, so wird die Formel des Amidoprussidnatriums aufzulösen sein in $Fe^{Cy_5Na_3}_{NH_2}$.

Die Schlüsse auf die Konstitution des Nitroprussidnatriums selbst werde ich in einer späteren Mitteilung ziehen.

Bei der Redaktion eingegangen am 5. August 1895.

Über die quantitative Bestimmung der Perchlorate.

Von

D. Albert Kreider.[1]

Die gewöhnlich bei der quantitativen Bestimmung der Perchlorate angewandte Methode, Erhitzen der Chlorverbindung und Bestimmung des Halogens als Chlorsilber ist indirekt und Fehlern unterworfen. Besonders ist dies nach meinen Erfahrungen dann der Fall, wenn die freie Säure bestimmt werden soll, oder wenn ein chlorhaltiges Alkali bei dem Erhitzungsprozess verwandt wird. Eine Reinigung des Salzes für diesen Zweck ist zu umständlich, und es wurde daher nach einem einfacheren und mehr zufriedenstellenden Verfahren gesucht. In einer früheren Mitteilung aus unserem Laboratorium von Prof. Gooch und dem Verfasser[2] wurde eine Methode zum Nachweis von Alkaliperchloraten neben Chloriden, Chloraten, und Nitraten beschrieben. Wir bemühten uns schon damals, eine quantitative Bestimmung auf diesem Wege zu ermöglichen. Da unsere Versuche einiges Licht auf die besonderen Eigenschaften der Perchlorate werfen und auch im Hinblick auf die im folgenden von mir ausgearbeitete Methode von Interesse ist, so sollen einige von den früheren Beobachtungen beschrieben werden.

Beim Studium der Eigenschaften des Kaliumsalzes der Perchlorsäure fanden wir, dafs beim Kochen mit Kaliumjodid in Gegenwart von Phosphorsäure keine Reduktion stattfindet, wenn nicht das Sieden bis 215°—220° fortgesetzt wird, bei welcher Temperatur sich die Metaphosphorsäure zu bilden anfängt. Wird aber direkt Metaphosphorsäure (dargestellt durch Erhitzen der sirupösen Orthosäure auf 360°) bei Gegenwart von Kaliumjodid angewandt und die Temperatur über 200° gehalten, so erfolgt sofort Abscheidung von Jod. Um diese Reaktion in quantitativer Weise zur Ausführung zu bringen, wurde eine Reihe von Versuchen mit einem Apparat ausgeführt, der aus einer Retorte bestand, in deren Tubus ein bis auf den Grund gehendes Rohr sorgfältig eingeschliffen war. Während des Versuches wurde

---

[1] Ins Deutsche übertragen von Edmund Thiele, München.

[2] *Jour. Amer. Sc.* [Sill.] 48, 38.

Kohlendioxyd durch den Apparat geleitet, um das Jod in die Vorlage überzuführen. Der Hals der Retorte war umgebogen und reichte bis auf den Grund eines mit seitlichem Ansatz versehenen Erlenmeierkolbens, der mit Jodkaliumlösung gefüllt war. Nach Einführung des Perchlorates mit Kaliumjodid und Metaphosphorsäure, wurde die Luft durch Kohlendioxyd ausgetrieben und der Kolben erhitzt. Das in der Vorlage gesammelte Jod wurde mit $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung titriert, und auf das Perchlorat umgerechnet.

Wie aus Tabelle I hervorgeht, wird nach dieser Methode, selbst bei Anwendung eines grofsen Überschusses von Jodkalium das Perchlorat so langsam reduziert, dafs die Jodwasserstoffsäure schon übergeht, bevor die Reduktion vollendet ist.

Um das Entweichen der Jodwasserstoffsäure vor vollständig beendigter Reduktion zu verhindern, wurde das Jodkalium bei Versuch 3 in einer kurzen, nur einerseits offenen Röhre eingeführt, so dafs die Phosphorsäure nur langsam einwirken konnte, und schnell auf 300° erhitzt. Indessen war das Resultat nicht besser. Beim Versuch 4 wurde das Jodkalium in gleicher Weise eingeführt, aber langsam erhitzt, wodurch ein etwas mehr zufriedenstellendes Resultat erzielt wurde.

Tabelle I.

No. des Versuchs	Angewandtes $KClO_4$ g	Angewandtes HPO_3 g	Angewandtes KJ g	Gefundenes $KClO_4$ g	Fehler
1	0.1000	15	5	0.0741	−0.0259
2	0.1000	17	10	0.0844	−0.0156
3	0.1000	15	5	0.0364	−0.0636
4	0.1000	15	5	0.0977	−0.0023

Zu einer vollständigen Reduktion des Perchlorats ist also offenbar die langsame Einführung einer genügenden Menge Kaliumjodid notwendig.

Zu diesem Zwecke wurde die Röhre, welche zur Einführung des Kohlendioxyds diente, am unteren Ende derart erweitert, dafs sie das Jodkalium aufnehmen konnte. Vermittelst des Gummischlauches, der sich an die Einführungsröhre schlofs, liefs sich leicht die Phosphorsäure in die Röhre hinaufziehen, und löste dann beim Zurückfliefsen einen Teil des Kaliumjodids mit hinweg.

In folgender Tabelle sind die so erhaltenen Resultate zusammengestellt. Bei den Versuchen 11 und 12 wurde ein Apparat angewandt, welcher aus einer Kugelpipette bestehend mit der einen umgebogenen Röhre bis auf den Boden der Vorlage reichte, während die andere kurz abgeschnitten war, und in gleicher Weise wie bei dem anderen Apparat durch eine eingeschliffene Röhre die Einführung des Kohlendioxyds und Aufnahme des Jodkaliums ermöglichte. Durch die gröfsere Neigung der Röhre schien es möglich, die Einführung des Kaliumjodids langsamer und regelmäfsiger zu gestalten. Der Betrag der angewandten Metaphosphorsäure war bei allen Versuchen 15 ccm. Bei Versuch 13 wurde mit Hilfe eines Bades auf 230° erhitzt.

Tabelle II.

No. des Versuchs	Angewandtes $KClO_4$ g	Angewandtes KJ g	Gefundenes $KClO_4$ g	Fehler
5	0.1000	5	0.0984	−0.0016
6	0.1000	3	0.0924	−0.0076
7	0.0500	2	0.0508	+0.0008
8	0.0500	2	0.0479	−0.0021
9	0.1000	7	0.0977	−0.0023
10	0.1000	3	0.0925	−0.0075
11	0.1000	3	0.0999	−0.0001
12	0.1000	2	0.0994	−0.0006
13	0.1000	4	0.0966	−0.0034

Während der Fehler bei einigen Analysen in annehmbaren Grenzen liegt, beweist doch die Unregelmäfsigkeit und Unsicherheit der übrigen Bestimmungen, dafs die Methode in dieser Form nicht anwendbar ist.

Die folgenden Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dafs man die Phosphorsäure zu einer erhitzten Mischung von dem gepulverten Perchlorat und Kaliumjodid zutropfen liefs.

Tabelle III.

No. des Versuchs	Angewandtes $KClO_3$ g	Angewandtes KJ g	Gefundenes $KClO_3$ g	Fehler
14	0.1000	4	0.1036	+0.0036
15	0.0500	2	0.0502	+0.0002
16	0.0500	3	0.0515	+0.0015

Die zu hohen Zahlen deuten auf Dissoziation der Jodwasserstoffsäure oder eine teilweise Reduktion der Metaphosphorsäure hin, da die Temperatur bei der geringen Menge Flüssigkeit wahrscheinlich zu hoch steigt. Bei Anwendung gröfserer Mengen von Metaphosphorsäure destillierte aber die Jodwasserstoffsäure über, bevor die Reduktion beendet war.

Da eine gewöhnliche Mischung für die Reduktion des Perchlorats auf diesem Wege nicht genügte, wurde versucht, das Perchlorat und einen Überschufs von Kaliumjodid mit einem indifferenten Körper zusammen zu schmelzen, und die so erhaltene Schmelze auf Metaphosphorsäure einwirken zu lassen. Es wurde dazu Zinkchlorid verwandt, welches bei 200° schmolz, und Perchlorat und Jodkalium damit verschmolzen. Eine Ausscheidung von Jod fand dabei nicht statt. Die erkaltete Schmelze wurde dann in dem oben beschriebenen Apparat mit Metaphosphorsäure erhitzt. Die Menge des angewandten Zinkchlorides war ungefähr der des Kaliumjodids gleich.

Tabelle IV.

No. des Versuchs	Angewandtes $KClO_4$ g	Angewandtes KJ g	Gefundenes $KClO_4$ g	Fehler
17	0.0500	5	0.0552	+0.0052
18	0.0000	5	0.0044	+0.0044
19	0.0000	4	0.0057	+0.0057

Bei Versuch 19 wurde eine Mischung von Kadmium und Kaliumjodid in molekularem Verhältnis angewandt. Das bekannte Doppelsalz $CdJ_2.2KJ+2H_2O$ konnte wegen seines hohen Schmelzpunktes, 230°, nicht gut angewandt werden. Die molekulare Mischung schmilzt bei 200°. Obgleich die Kadmiumjodidschmelze leichter löslich ist als die mit Zinkchlorid dargestellte, zeigt die quantitative Bestimmung, dafs auch hier Fehlerquellen vorliegen.

Gasförmige Jodwasserstoffsäure, durch eine Mischung von Perchlorat und Metaphosphorsäure bei 200—300° geleitet, zeigte sich weniger wirksam, als die Jodwasserstoffsäure in statu nascendi.

Bei Destillation der Perchlorsäure mit Metaphosphorsäure zeigte sich in der Vorlage nur eine sehr geringe Ausscheidung von Jod.

Beim Überleiten von Jodwasserstoff über geschmolzenes Kaliumperchlorat in einer kurzen Verbrennungsröhre war eine Dissoziation des Halogenwasserstoffs wegen des hohen Schmelzpunktes des Perchlorates zu befürchten.

Die zu hohen Zahlen, welche bei Anwendung von Metaphosphorsäure in allen den Fällen gefunden wurden, in denen man sicher annehmen durfte, dafs die Jodwasserstoffsäure nicht eher überdestillierte, als bis das gesamte Perchlorat reduziert war (Versuch 13, 14, 15, 17, 18, 19) weisen auf eine Dissoziation der Jodwasserstoffsäure oder eine teilweise Reduktion der Metaphosphorsäure hin. Es lagen einige Gründe für letztere Annahme vor, da aber eine diesbezügliche Untersuchung zu weit vom eigentlichen Thema abgeführt hätte, wurde die Anwendung der Phosphorsäure aufgegeben. Leider fand sich aber kein Ersatz für dieselbe, so dafs ein Erreichen des gewünschten Zieles beim Arbeiten in einer Lösung nicht möglich schien. Wir untersuchten nun verschiedene Schmelzreaktionen, durch welche der Sauerstoff des Perchlorats abgespalten werden konnte, und führten eine Reihe von Vorversuchen mit verschiedenen Halogensalzen durch, in der Hoffnung, auf diesem Wege zu einer quantitativen Reduktion des Perchlorats, unter Abgabe von Chlor, zu gelangen.

Das Doppelchlorid von Aluminium und Natrium, $Al_2Cl_6.2NaCl$, schmilzt bei ungefähr 200°, und schien auch in anderer Beziehung von Vorteil. Beim Schmelzen mit Kaliumperchlorat wurde Chlor in Freiheit gesetzt. Indem die Luft selbst eine gleiche Rolle spielt, so müssen die Versuche in einer Kohlensäureatmosphäre ausgeführt werden. Der für diese Bestimmungen benutzte Apparat bestand aus einem kleinen Destillationskolben von 20 ccm Inhalt, in dessen einen Tubus eine bis auf den Boden herabgehende Röhre zur Einführung der Kohlensäure eingeschliffen war. Der andere Tubus war mit zwei Will-Varrentrap'schen Absorptionsröhren, die mit Jodkaliumlösung gefüllt waren, verbunden. Nachdem das abgewogene Perchlorat und eine genügende Menge des pulverisierten Doppelchlorids in den Kolben gebracht war, wurde die Luft durch Kohlendioxyd vertrieben, und dann bis über den Schmelzpunkt längere Zeit erhitzt.

Die Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle V.

No. des Versuchs	Angewandtes $KClO_4$ g	Gefundenes $KClO_4$ g	Fehler
20	0.0500	0.0438	−0.0062
21	0.0500	0.0482	−0.0018
22	0.0500	0.0460	−0.0040
23	0.1193	0.1175	−0.0018
24	0.1039	0.1018	−0.0021
25	0.0500	0.0477	−0.0023
26	0.1003	0.0946	−0.0057

Die Resultate kommen den geforderten Werten so nahe, dafs es nur nötig schien etwas freie Säure hinzuzufügen, um die Reaktion vollständig zu machen. Ein weiterer Zusatz von Metaphosphorsäure zu der abgekühlten Schmelze und nochmaliges Erhitzen (Versuch 22) ergab keine weitere Abscheidung von Jod. Bei Versuch 25 wurde zugleich mit der Kohlensäure gasförmige Salzsäure durchgeleitet, doch wurde hierdurch keine Verbesserung erzielt. Ein Versuch, bei welchem der Schmelze Metaphosphorsäure beigefügt wurde, ergab eine so heftige Salzsäureentwickelung, dafs die ganze Menge in die Vorlagen hinübergetrieben wurde.

Bei den folgenden Versuchen wurde an Stelle des Aluminium-Natriumchlorids, Cadmiumjodid und Zinkchlorid verwandt. Bei Versuch 27, 28, 29 wurde mit Cadmiumjodid geschmolzen, die erkaltete Masse mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumjodid zur Reduktion des Cadmiumoxyds behandelt, und das freigewordene Jod mit dem in der Vorlage befindlichen vereinigt. Bei Versuch 30 und 31 wurde Zinkchlorid angewandt. Bei Behandlung des Rückstandes mit Jodkalium und Schwefelsäure schied sich kein Jod mehr ab.

Tabelle VI.

No. des Versuchs	Angewandtes $KClO_4$ g	Gefundenes $KClO_4$ g	Fehler
27	0.1000	0.0745	−0.0255
28	0.1000	0.0693	−0.0307
29	0.1000	0.0679	−0.0321
30	0.1000	0.0245	−0.0755
31	0.1653	0.1156	−0.0497

Bei Versuch 31 war Manganchlorür mit dem Zinkchlorid im Verhältnis 2 : 1 gemischt, um dadurch die reduzierende Kraft zu verstärken. Die schwarze Farbe der Schmelze deutete auf die Bildung von Mangandioxyd, dessen Äquivalent an Jod derart bestimmt wurde, dafs man die erkaltete Schmelze in verdünnter Schwefelsäure löste, eine bekannte Menge Ammoniumoxalat zufügte, und den Überschufs mit Permanganat zurücktitrierte. Die gefundenen Zahlen wurden auf Jod umgerechnet und zu den bei Titration des Vorlageninhaltes erhaltenen Zahlen addiert. Doch war dieser Zusatz von Manganchlorür nicht günstig, da die Schmelze Ferrichlorid enthielt, welches bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure unter Freiwerden von Jod reduziert werden mufste.

Diese, wie auch Schmelzversuche mit anderen Halogensalzen, die nicht weiter erwähnt zu werden brauchen, zeigten, dafs auf dem Wege des Schmelzens keine zufriedenstellenden Resultate zu erhalten waren. Ein weiterer Versuch wurde ausgeführt, unter Benutzung der bekannten Oxydationsreaktion beim Schmelzen von Chromoxyd mit Alkalikarbonaten. Chromoxyd wurde mit Kaliumnatriumkarbonat in einem einseitig geschlossenen Verbrennungsrohr in einer Kohlensäureatmosphäre unter Zusatz von 0.1 g Kaliumperchlorat geschmolzen. Nach dem Erkalten wurde in Wasser gelöst, vom Chromoxyd abfiltriert, und die Menge des gebildeten Chromates bestimmt. Diese entsprach jedoch nur 0.0347 g Kaliumperchlorat.

Alle angewandten Reduktionsmittel, deren Wirkung teilweise eine ziemlich kräftige ist, haben selbst bei starkem Erhitzen nicht zur vollständigen Reduktion der Perchlorate führen können, und es geht daraus hervor, dafs die Perchlorsäure in ihren Salzen eine äufserst starke und beständige Säure ist, die den Sauerstoff sehr schwer vollkommen abgiebt. Bei ca. 400° schmilzt das Kaliumperchlorat unter Entwickelung von Sauerstoff, und es wurde ein letzter Versuch gemacht, den so entstehenden Sauerstoff, unter Einwirkung von Stickoxyd auf Jodwasserstoffsäure reagieren zu lassen. Dieses Prinzip führte schliefslich zu einer Methode, die sowohl in Bezug auf Bequemlichkeit der Handhabung als auf Genauigkeit der Resultate nichts zu wünschen übrig läfst.

Nach dieser Methode wird der beim Erhitzen des Perchlorates abgegebene Sauerstoff aufgefangen, mit Stickoxyd in Gegenwart konzentrierter Jodwasserstoffsäure vermischt und das freigewordene Jod mit $^1/_{10}$ Normallösung von arseniger Säure bestimmt. Ein Stück Verbrennungsröhre von 10 bis 12 cm Länge war einseitig ausge-

zogen und mit einer Ätzkali enthaltenden Vorlage verbunden. Die Röhre mufs sorgfältig von organischen Substanzen gereinigt sein, und kann nur für drei Versuche benutzt werden. Das Perchlorat wurde in einem Platinschiffchen eingeführt, und war, um ein gleichmäfsiges und ruhiges Schmelzen zu ermöglichen, mit einer dünnen Schicht von Kaliumnatriumkarbonat bedeckt. Die weite Öffnung der Röhre war mit einem durchbohrten Gummistopfen zur Einleitung eines Kohlensäurestromes versehen. Die Kohlensäure wurde im KIPP'schen Apparat (Säure und Marmor waren durch Kochen sorgfältig von Luft befreit) entwickelt. Die Säure war zur Absorption etwa vorhandener Spuren von Sauerstoff mit etwas Kupferchlorür versetzt. Das Gas wurde durch eine Lösung von Jod in Jodkalium geleitet, um jede reduzierende Substanz zu entfernen, und mit Jodkaliumlösung gewaschen. Nachdem alle Luft sorgfältig aus der Röhre durch Kohlensäure vertrieben war, wurde dieselbe durch eine Kapillarröhre mit dem für die Aufnahme des Gases bestimmten Gefäfse verbunden, das als Sperrflüssigkeit Kalilauge enthielt. Mit dem Erhitzen wurde erst begonnen, wenn 50—100 ccm durchgeleitetes Gas bis auf eine kleine Blase absorbiert wurden. Dann liefs man noch etwas Kohlendioxyd in den Apparat eintreten um ein Zurücksteigen der Kalilauge zu verhindern, und begann langsam zu erhitzen, nachdem der Gasstrom auf der Seite des Entwickelungsapparates abgesperrt war. Die Gummistopfen waren mittels durchbohrter Asbestplatten vor der Hitze geschützt. Wenn der Inhalt des Platinschiffchens in allmählichem Schmelzen war, wurde die eine Kugel des Gasaufnahmeapparates gesenkt und der entwickelte Sauerstoff strömte unter wenig vermindertem Druck ein. Die Röhre wurde dann vorsichtig ausgeglüht, während ein langsamer Kohlensäurestrom allen Sauerstoff aus derselben entfernte. Als Gasaufnahmeapparat dienten zwei Kolben die auf gleiches Niveau eingestellt werden konnten. Ich ziehe dieselben einer Gasbürette vor, da die Kalilauge mit den eingeschliffenen Glashähnen immer Veranlassung zu störenden Zwischenfällen gab. Ein durchbohrter Gummistopfen, welcher mit einer Kapillarröhre versehen war, die gerade bis zu dem engeren Teile des Kolbenhalses reichte, wurde mit einer leichten Drehung fest in den Hals der Flasche geprefst. Vermittelst der so erhaltenen trichterförmigen Anordnung konnte der Sauerstoff leicht bis auf die letzte Spur dem Kolben übergeführt werden. An das andere Ende der Kapillarröhre schlofs sich ein kurzes Stück dickwandigen Gummischlauches, welcher mit einer Klemmschraube versehen war, die

weit bessere Dienste leistete als ein Glashahn. Der gröfsere Inhalt des Kolbens war bei der Menge des entwickelten Sauerstoffs von Vorteil, und die Form desselben erleichterte die Absorption des Kohlendioxyds.

Für die Einwirkung des Sauerstoffs auf Jodwasserstoffsäure vermittelst des Stickoxydes wurden verschiedene Anordnungen versucht. Beim direkten Überführen in Stickoxyd über eine Lösung von Jodwasserstoffsäure in einem HEMPEL'schen Absorptionsapparat ergaben sich sehr unregelmäfsige Resultate, die wahrscheinlich auf der Bildung von Salpetersäure durch Einwirkung des gebildeten Stickstofftrioxyds oder Pentoxydes auf das Lösungswasser der Jodwasserstoffsäure beruht. Ein Schütteln der Kugeln vervollständigte die Reaktion, aber nicht in zufriedenstellender Weise. Für einen glatten Verlauf der Reaktion mufste möglichst wenig Wasser angewandt werden, die Jodwasserstoffsäure also sehr konzentriert sein und die Einwirkung der höheren Stickoxyde unmittelbar erfolgen. Beim Eintropfenlassen einer mit Stickoxyd gesättigten Jodwasserstofflösung in die den Sauerstoff enthaltende HEMPEL'sche Bürette, ging die Reaktion so langsam vor sich, dafs keine quantitative Bestimmung versucht wurde. Der Versuch, die beiden Gase mit Hilfe von zwei sich vereinigenden Kapillarröhren gemischt in konz. Jodwasserstoffsäurelösung einströmen zu lassen, gelang besser, doch ist dazu ein fortwährender Strom von Stickoxyd notwendig, während es für die Reaktion nur eines kleinen Überschusses von Stickoxyd bedarf, da es sich ja zurückbildet, und dann auf neue Mengen von Sauerstoff einwirken kann. Es wurde dann ein einfacher Apparat konstruiert, der alle diese Bedingungen erfüllte. Eine 100 ccm Pipette wurde an beiden Ansatzröhren kurz abgeschnitten und Glashähne angeschmolzen. Die Röhre des einen wurde etwas ausgezogen, um die Verbindung mit einem Gummischlauch zu erleichtern; die Röhre des anderen war lang genug, um bis auf den Boden eines Erlenmeierkolbens herabzureichen. Es war vorteilhafter, Röhren von 3 bis 4 mm Durchmesser, nicht Kapillarröhren, anzuwenden. Die Luft in ihnen wurde durch Wasser ersetzt, was man leicht mit Hilfe einer Spritzflasche mit langer Spitze ausführen kann. Der Kolben wurde evakuiert, und durch Öffnen des einen Hahnes eine genügende Menge Jodwasserstoffsäure von ungefähr bekanntem Gehalt (erhalten durch Sättigen einer Jodkaliumlösung mit Salzsäure) eingesaugt, alle übrige Luft durch Kohlensäure ausgetrieben, und nach nochmaligem Evakuieren ungefähr 10 ccm Stickoxyd eingeführt. Darauf wurde der

Kolben mit dem den Sauerstoff enthaltenden Gefäfs verbunden, und der Sauerstoff unter beständigem Schütteln langsam eingesaugt. Das Schütteln darf nicht unterlassen werden, da sonst bei der unvollständigen Verteilung der Jodwasserstoffsäure leicht Salpetersäure gebildet wird. Bei kräftigem Schütteln kann man aber den Sauerstoff ziemlich schnell zufliefsen lassen, ohne eine unvollständige Reaktion befürchten zu müssen. Das durch den momentanen Verbrauch des Sauerstoffs entstehende Vakuum wird gröfstenteils wieder aufgehoben durch die Ausdehnung der übrigen Gase durch die Reaktionswärme. Diese ist zwar nicht bedeutend, doch ist es besser Kugel und Inhalt vor Einleiten des Sauerstoffs gut zu kühlen.

Selbstverständlich mufs die Luft absolut ausgeschlossen werden, bis die Säure neutralisiert ist, wozu um Verlust an Jod zu vermeiden, Kaliumbikarbonat, wenigstens am Schlufs der Reaktion, anzuwenden ist. Um den Kolbeninhalt zum Zweche der Titration in ein geeignetes Gefäfs überzuführen, wird zunächst die Röhre, durch welche der Sauerstoff eingeführt wurde, sorgfältig von der etwa noch anhängenden Ätzkalilösung befreit, und beide Röhren mit Wasser gefüllt. Die kürzere Röhre wird mit einem festgehaltenen Trichter verbunden, der eine gesättigte Kaliumbikarbonatlösung enthält, und die längere Röhre in ein Erlenmeier-Becherglas eingeführt, welches eine abgewogene Menge Bikarbonat in konz. Lösung, entsprechend der angewandten Menge Jodwasserstoffsäure enthält. Man öffnet den Hahn der in die letztere Lösung tauchenden Röhre, ein Teil der Bikarbonatlösung wird in den Kolben gezogen und giebt hier Kohlensäure ab, wodurch dann die ganze Flüssigkeitsmenge in das Becherglas übergetrieben wird. Wegen des Aufbrausens mufs der Ausflufs langsam geschehen, und man läfst die Flüssigkeit am besten nicht direkt in die Bikarbonatlösung tropfen, sondern an der Wand des Becherglases herablaufen. Um den Kolben auszuwaschen wird derselbe wagerecht gelegt, durch Öffnen des oberen Hahnes die Bikarbonatlösung aus dem Trichter hereingelassen und geschüttelt. Durch Öffnen des unteren Hahnes wird die Lösung herausgelassen, und der Kolben kann nun unter Luftzutritt mit Wasser völlig nachgespült werden. Ein Überschufs von $^1/_{10}$ Normalarsenige Säure wird dann zugefügt und der Überschufs mit $^1/_{10}$ Normaljodlösung zurücktitriert.

Einige kleine Vorsichtsmafsregeln bei dem ganzen Verfahren werden bei der praktischen Ausführung desselben schnell zu erkennen sein. An einem Tage wurden 7 Bestimmungen (eine, die kurz vor

Beendigung des Versuches mifsglückte, nicht gerechnet) ausgeführt, vom Wägen des Perchlorates bis zur Titration gerechnet, und, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, mit gutem Erfolg. Bei Ausführung dieser Versuchsreihe war es vorteilhafter, ein Vakuum immer bei der Hand zu haben, als jedesmal von neuem zu evakuieren. Zu diesem Zwecke wurde ein Vakuumkolben mit einer gewöhnlichen Wasserluftpumpe durch einen doppelt durchbohrten Hahn verbunden. Die eine Durchbohrung stand mit einem anderen Hahn in Verbindung, an welchen mittels Gummischlauchs der zu evakuierende Kolben angeschlossen wurde. Ein kurzes Öffnen und Schliefsen dieses Hahnes genügte, um ein genügendes Vakuum in dem Kolben zu erzeugen. Um das Vakuum konstant zu erhalten, war in dem zur Pumpe führenden Gummirohr eine Klappe, wie ich sie in einem früheren Artikel beschrieben habe, angebracht. Das angewandte Stickoxyd wurde in einem Kipp'schen Apparat durch Einwirkung von verd. Salpetersäure auf Kupferstücke erzeugt. Zur Reinigung von höheren Oxyden des Stickstoffs wurde dasselbe durch Geissler'sche Absorptionsflaschen mit angesäuerter Jodkaliumlösung und Ätzkalilösung geleitet. Die Methode der Darstellung von Stickoxyd in einem Kipp'schen Apparat, der zur Erzeugung gröfserer Mengen des Gases zweckmäfsig in warmes Wasser gestellt wird, ist von Professor Gooch mehrfach mit Erfolg angewandt worden. Die Jodwasserstoffsäure wurde aus einer 10 % Jodkalium enthaltenden Lösung dargestellt, indem für jeden Versuch 30 ccm mit dem entsprechenden Betrag an konz. Salzsäure direkt vor dem Gebrauch versetzt wurden, um jede Ausscheidung von Jod durch Einwirkung des Luftsauerstoffs zu umgehen. Wenn mehr Kaliumjodid angewandt wurde, war die Lösung entsprechend konzentrierter, so dafs das Volum des Wassers bei jedem Versuch nur 30 ccm betrug.

Bei Versuch 40 und 42 setzte sich ein dunkler Beschlag von Jod im Innern des Kolbens fest, als eine kurze Zeit das Schütteln unterbrochen wurde. Die erhaltenen Zahlen zeigen, dafs es durchaus nötig ist, den Kolben bis zur Vollendung der Reaktion kräftig zu schütteln. Die letzte Bestimmung ohne Anwendung von $KClO_4$ zeigt, dafs bei dem Prozefs ein konstanter Fehler von 0.0003+ besteht, und der Durchschnittsfehler der anderen Bestimmungen stimmt hiermit ziemlich überein.

Tabelle VII.

No. des Versuchs	Angewandtes $KClO_4$ g	Angewandtes KJ g	Angewandtes HCl g	Gefundenes $KClO_4$ g	Fehler
32	0.1000	3	3	0.1003	+0.0003
33	0.1000	3	3	0.1006	+0.0006
34	0.1000	3	3	0.0998	−0.0002
35	0.1000	4	4	0.1003	+0.0003
36	0.1000	3	3	0.1003	+0.0003
37	0.1000	3	4	0.0999	−0.0001
38	0.1000	3	3	0.1003	+0.0003
39	0.1000	3	4	0.1001	+0.0001
40	0.1500	3	4	0.1493	−0.0007
41	0.2000	6	6	0.1999	+0.0001
42	0.2000	6	6	0.2009	−0.0009
43	0.0100	3	3	0.0099	−0.0001
44	0.0100	3	3	0.0100	0.0000
45	0.0000	3	3	0.0003	+0.0003

Wenn neben der Perchlorsäure andere oxydierende Körper zugegen sind, so können diese meist leicht durch Reaktionsmittel, welche die Perchlorate nicht angreifen, zerstört werden. Die eventuell filtrierte Lösung wird dann zur Trockne verdampft, und der Rückstand nach den oben angegebenen Verfahren behandelt. Die Methode ist auch anwendbar zur Bestimmung des Sauerstoffs der Luft oder überhaupt in allen Fällen wo Sauerstoff in freier Form vorkommt. Bei sehr starker Vermischung mit anderen Gasen müfste dann der Absorptionskolben entsprechend vergröfsert werden.

Für manche wertvolle Ratschläge bei Ausarbeitung vorstehender Methode möchte ich auch an dieser Stelle Herrn Professor Gooch meinen Dank aussprechen.

The Kent Chemical Laboratory of Yale College, New Haven, Conn.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. Juli 1895.

Über das Atomgewicht des Heliums.[1]

Von

N. A. Langlet.

Obgleich die einheitliche Natur des Heliums noch zweifelhaft erscheint, dürfte es doch von einigem Interesse sein, eine wenn auch sehr approximative Bestimmung des Atomgewichts desselben (resp. des mittleren Atomgewichts seiner Bestandteile) zu erhalten, um dadurch einigermaſsen Licht über die Stellung dieses eigentümlichen Körpers zu bekannten Grundstoffen hinsichtlich des periodischen Gesetzes zu werfen zu versuchen. Nachdem es mir gelungen ist ein reines Helium, das ist ein Gas, das im Geissler'schen Rohre nur die dem hypotetischen Element Helium der Sonne zugeschriebenen Spectrallinien zeigt, zu erhalten, habe ich damit eine, mit Berücksichtigung der geringen Gasmengen, die mir zur Verfügung standen, möglichst genau Dichtigkeitsbestimmung vorgenommen.

Das zu den Bestimmungen verwendete Helium wurde auf folgende Weise dargestellt und gereinigt. Ein meterlanges Rohr aus schwer schmelzbarem Glase wurde mit einer etwa 10 cm langen Schicht von Mangankarbonat beschickt, dann beinahe zur Hälfte mit einer Mischung aus (3 Tle.) gepulvertem Cleveït und (2 Tle.) Kaliumpyrosulfat gefüllt. Etwa 20 cm weit von der Mündung wurde ein Asbeststöpsel eingeschoben, und dann eine 10 cm lange Schicht grobkörniges Kupferoxyd aufgefüllt. Nachdem die Mischung im Rohre verbreitet war, wurde das Kupferoxyd zum Glühen erhitzt, und die Luft so weit möglich durch Kohlensäure verdrängt. Jetzt wurde die Mischung einige Augenblicke ihrer ganzen Länge nach erhitzt und das zuerst sich entwickelnde Gas, um die darin enthaltene Luft zu entfernen, durch Kohlensäure fortgetrieben. Die Mischung wurde dann, wie bei einer organischen Elementaranalyse, von vorn langsam bis zu vollem Glühen erhitzt und das lebhaft entwickelte Gas in einem

[1] Ausführliche Mitteilung, die Versuchsdata enthaltend, wird in *Öfversigt af Kongl. Vet.-Akad. Förhandlingar* bald erscheinen. Vorläufige Mitteilung siehe *Compt. rend.* **70**, 1212.

dem SCHIFF'schen Nitrometer ähnlichen Apparat über $50^0/_0$ige Kalilauge aufgenommen. Um von den letzten Spuren Stickstoff, Wasserstoff und Wasser befreit zu werden, wurde das Gas durch ein langes 1 cm dickes Rohr von schwer schmelzbarem Glase geleitet, welches nacheinander Schichten von Kupferoxyd, Phosphorpentoxyd und gepulvertem Magnesium enthielt. Das Kupferoxyd und das Magnesium waren bis zu starkem Glühen erhitzt. Aus diesem Rohre trat das Gas direct in den vorher sorgfältig evakuierten, 100 ccm fassenden Ballon hinein. Die Dichtigkeit wurde auf diese Weise zu 0.139 (Luft = 1) oder 2.00 (H = 1) gefunden. Nach der Wägung wurde der Ballon entleert, das Gas in den Gasometer zurückgepumpt und nochmals durch das glühende Rohr in den Ballon geleitet. Das Gewicht des Gases hatte sich nicht geändert und die Dichtigkeit wurde wieder zu 0.139 bestimmt. Eine kleine Menge des Gases wurde aus dem Ballon in ein GEISSLER'sches Rohr geleitet und auf ihre Reinheit spektroskopisch geprüft. Sie zeigte sich völlig frei von Stickstoff, Wasserstoff und Argon. Eine, gelegentlich einer Untersuchung der spez. Wärme des Heliums, gemachte Bestimmung einer nach derselben Methode dargestellten und gereinigten Quantität des Gases ergab den Wert 0,140. Obgleich diese Bestimmungen wegen der Kleinheit der verwendeten Gasmengen nicht auf sehr grofse Genauigkeit Anspruch machen können, dürfte man doch ohne viel zu irren das spezifische Gewicht gleich 0.14 (Luft = 1) oder 2.0 (H = 1) setzen können.

Das Atomgewicht wird dann entweder 2 oder 4, je nachdem das Molekül zwei oder nur ein Atom enthält. Um dies zu entscheiden, wurde die Geschwindigkeit des Schalls im Helium bestimmt, und aus dieser das Verhältnis zwischen der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und bei konstantem Volum berechnet. Zu diesem Zweck wurde das Gas in ein Rohr gebracht, das am einen Ende mittels eines durchbohrten Kautschukpfropfens verschlossen wurde. Über das andere Ende wurde eine Kautschukmembran luftdicht gespannt, auf welche eine Glasplatte mittels Talg gekittet wurde. Durch ein in den Kautschukstopfen eingesetztes Rohr wurde es leer gepumpt und mit Helium gefüllt. Nachdem das Planglas entfernt worden war, wurde durch ein engeres Rohr ein kräftiger Luftstrom etwas schräg gegen die Membran gerichtet und so Töne erhalten, deren Wellenlängen mittels etwas ins Rohr eingeführtes Siliciumdioxyd, das durch die Schwingungen in Bewegung gesetzt wurde, gemessen werden konnten. Aus der auf diese Weise ge-

fundenen Geschwindigkeit[1] des Schalls wurde das Verhältnis zwischen den beiden Wärmekapazitäten zu 1.67 berechnet. Die geringe Dichtigkeit des Heliums macht die Bestimmungen ungemein schwer und etwas unsicher.

Das Molekül des Heliums enthält demnach, wie es beim Argon der Fall ist, nur ein Atom. Das Atomgewicht ist dann gleich 4 zu setzen.[2]

RAMSAY hat, nachdem er in einer vorläufigen Mitteilung das spez. Gewicht des Heliums zu 3.88 (H = 1) angegeben hatte, neuerdings[3] eine ausführliche Untersuchung der Dichtigkeiten von aus verschiedenen Mineralien hergestelltem Helium publiziert. Die von ihm gefundenen Zahlen weichen nicht bedeutend von einander ab, das Mittel sämtlicher Bestimmungen ist 2.18 also 8 bis 9 % höher als der von mir gefundene Wert. Wäre das Helium, wie es LOCKYER und DESLANDRES angenommen haben, nicht ein einfaches Gas, sondern eine Mischung mehrerer solcher, so würde ja die Differenz sich leicht erklären. Da aber RAMSAY, wie es scheint, keine spektroskopische Prüfung der Reinheit des von ihm untersuchten Heliums unternommen hat, ist es natürlich nicht unmöglich, dafs dasselbe trotz sorgfältiger Reinigung noch kleine Beimengungen von Stickstoff oder Argon zurückgehalten hat. Wenn die von mir gefundene Dichtigkeit als die richtige anzusehen wäre, sollte demnach das von RAMSAY dargestellte Helium im Mittel 1.5 Volumprozente Stickstoff (resp. 1.0 Volumprozente Argon) enthalten haben.

Als diese Untersuchung unternommen wurde, hatte RAMSAY nur eine Mischung von Helium mit Argon aus seinem Clevelt dar-

[1] 1002 m bei 20°.

[2] Dieser Schlufs ist, wie bekannt, auf das Gesetz begründet, dafs die Atombewegungswärme der absoluten Temperatur proportional sei. Vielleicht könnte man sich ein mehratomiges Gas denken, mit welchem dies der Fall nicht wäre, in dessen Molekülen also die Atome bei der Versuchstemperatur so fest an einander gebunden wären, dafs gar keine Bewegung innerhalb der Moleküle stattfände; in diesem Falle würde die Bestimmung des Verhältnisses zwischen den beiden Wärmekapazitäten über die Anzahl der Atome kein Urteil geben können, da sie immer den Wert 1.67 ergeben sollte. Wäre dies mit Helium und Argon der Fall, würde es auch den so vollständigen Indifferentismus dieser beiden Elemente erklären.

[3] *Journ. chem. Soc.* (1895) **3**, 684.

gestellt, und es schien nicht möglich, diese beiden Gase auseinander zu scheiden. Da ich dagegen reines Helium (soweit es mit dem Spektroskope zu beurteilen ist) aus dem mir zur Verfügung stehenden Mineral erhalten hatte, und es kaum möglich war, vorauszusehen, dafs das von RAMSAY beobachtete Argon sich als aus der Atmosphäre stammend zeigen sollte, könnte man die Abwesenheit desselben nur einem vielleicht niemals wiederkehrenden Zufall zuschreiben.

Durch diese Umstände glaube ich wird das scheinbare Eindringen auf ein Gebiet, das dem Entdecker des Heliums gehört, erklärt und erlaubt sein.

Upsala, Universitätslaboratorium.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. September 1895.

Referate.

Allgemeine und Physikalische Chemie.

er die Änderungen des Drehungsvermögens in der Weinsäurereihe und das Drehungsvermögen gelöster Körper. III. Teil: **Einfluſs des Lösungsmittels und der Temperatur auf das Drehungsvermögen des Weinsäureäthers,** von P. Freundler. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 235.)

er die zu erreichende Genauigkeit bei aktinometrischen Bestimmungen, von R. Savéliev. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 424.)

erhitzung und Oberflächenspannung, von E. Gossart. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 391.)

er das Spektrum der Wärmestrahlen, von M. E. Carvallo. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 5—78.)

thermischen Eigenschaften der Dämpfe. V. Abhandlung: **Über die Dämpfe von Alkohol in Bezug auf die Gesetze von Boyle und Gay-Lussac,** von A. Battelli. (*Ann. Chim. Phys.* [7], **5**, 256.)

er die Photographie von Strahlen kleinster Wellenlänge, von V. Schumann. (*Chem. News* 71, 248.)

Siehe *Diese Zeitschr.* **9**, 242 R.

er das Volum der Salze in wässeriger Lösung, von Lecoq de Boisbaudran. (*Compt. rend.* **120**, 1190.)

dungswärme der Salze bezogen auf den festen Aggregatzustand; Bildungswärme der festen Salze durch Vereinigung gasförmiger oder flüssiger Komponenten; Bildungswärme der Salze durch Vereinigung von Anhydriden, von M. Berthelot. (*Ann. Chim. Phys.* [7], **5**, 145—210.)

ermochemische Untersuchungen über Substitutionen in der anorganischen Chemie, von M. Berthelot. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 4, 433.)

er die Beziehungen zwischen den latenten Verdampfungs- und Schmelzwärmen von Körpern, welche derselben Klasse angehören und über den Eingriff dieser Beziehungen in die Berechnung der Entropieänderung von Systemen, von M. Berthelot. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 133.)

er das Prinzip des Arbeitsmaximums und die Entropie, von M. Berthelot. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 79—100.)

er optische Dickenmessung, von J. Macé de Lépinay. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 210.)

Über die Entstehung der photographischen Bilder durch organische Entwickler, von A. und L. Lumière. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 4, 271.)

Als Entwickler wirken Körper der aromatischen Reihe, welche in demselben Benzolkern entweder durch zwei Amidogruppen, zwei Hydroxylgruppen oder eine Amidogruppe und eine Hydroxylgruppe substituiert sind. Die Entwickelungskraft ist die gröfste bei Parastellung der Substituenten, schwächer bei Orthostellung, und gar nicht vorhanden bei Metastellung. Durch andere Substituenten wird die Entwickelungskraft nicht sonderlich beeinflufst.

E. Thiele.

Thermische Untersuchungen über wasserfreies Baryum und Strontiumchlorid, von M. Tassily. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 449.)

Über chemisches Gleichgewicht als Funktion der Temperatur, von J. E. Trevor und F. L. Kortright. (*Amer. Chem. Journ.* 16, 611.)

Über eine neue Formel für die spezifische und molekulare Brechung, von W. F. Edwards. (*Amer. Chem. Journ.* 16, 625.)

Die nach den neuen Formeln $\frac{(M-1)}{M.D}$ und $\frac{P(M-1)}{MD}$ (M = Brechungsindex, D = spez. Gew., P = Molekulargewicht) berechneten Werte sind für eine Reihe von Körpern angeführt.

E. Thiele.

Über die Verbindungswärme des Quecksilbers mit Elementen, von R. Varet. (*Compt. rend.* 120, 921.)

Es wurden folgende Zahlen gefunden:

$HgCl_2$	=	+53.3 Kal.
$HgBr_2$	=	+40.6 „
HgJ_2 (rot)	=	+25.2 „
HgJ_2 (gelb)	=	+22.2 „
HgO (rot und gelb)	=	+21.5 „

E. Thiele.

Thermochemische Untersuchungen über das Quecksilbersulfat, -nitrat und -acetat, von R. Varet. Compt. rend. 120, 997.)

Die Bildungswärmen der drei Salze wurden gefunden zu:

$Hg_2(NO_3)_2.2H_2O$	=	+ 69.4 Kal.
Hg_2SO_4	=	+175.0 „
$Hg_2(C_2H_3O_2)_2$	=	+202.1 „

E. Thiele.

Thermochemische Untersuchungen über Quecksilbernitrate, von Raoul Varet. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 65).

Thermochemische Untersuchungen über Quecksilberoxydulverbindungen, von R. Varet. (*Compt. rend.* 120, 1054.)

Die Bildungswärme folgender Quecksilberoxydulverbindungen wurde bestimmt:

Hg_2Bl_2	=	+62.63 Kal.
Hg_2Br_2	=	+49.0 „
Hg_2J_2 (gelb)	=	+28.85 „
Hg_2J_2 (grün)	=	+28.55 „
Hg_2O	=	+22,17 „

Beim Übergang des grünen in das gelbe Hg_2J_2 wurden 0.3 Kal. abgegeben.

E. Thiele.

Über die Bildungswärme von Benzoylchlorid, von P. Rivals. (*Compt. rend.* 120, 1117.)

ıer den Einflufs der Hydrolyse auf die Reaktionszeit, von F. L. Rortrigiit. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 116.)

ıer den Einflufs des Magnetismus auf chemische Vorgänge, von F. A. Wolff. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 122.)

Chemische Reaktionen, die in einem magnetischen Felde vor sich gehen, ıeinen nicht direkt durch den Magnetismus beeinflufst zu werden. *E. Thiele.*

s Gesetz der Massenwirkung, von J. E. Trevar. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 372.)

ıue Untersuchungen über die thermochemischen Beziehungen zwischen Aldehyden, Alkoholen und Säuren, von Berthelot und Rivals. (*Compt. rend.* **120**, 1086.)

Beim Übergang eines Aldehyds der Fettreihe in den Alkohol unter Aufhme von H_2 werden im Mittel 15 Kal. abgegeben, beim Übergang in die ıre im Mittel 64 Kal. Der Salicylaldehyd giebt beim Übergang in Salicyl:ohol 30 Kal., beim Übergang in Salicylsäure 72.6 ab. *E. Thiele.*

.ermochemische Beziehungen zwischen den verschiedenen Isomerien des gewöhnlichen Traubenzuckers, von M. Berthelot. (*Compt. rend.* **120**, 1019.)

Beim Übergang der Modifikation α des Traubenzuckers ($\alpha_D = 106^0$) in die ıdifikation β ($\alpha_D = 52.5^0$) werden 1.55 Kal. absorbiert. Beim Übergang der ıdifikation γ ($\alpha_D = 22.5^0$) in die Modifikation β ($\alpha_D = 52.5^0$) 0.57 Kal. *E. Thiele.*

ıer die elektromagnetische Theorie der Lichtabsorption in Krystallen, von B. Brunkes. (*Compt. rend.* **120**, 1041.)

ıer den molekularen Ursprung der Absorptionsbanden im Spektrum der Kobalt- und Chromsalze, von A. Étard. (*Compt. rend.* **120**, 1057.)

Verf. sucht die Frage zu entscheiden, ob die Absorptionsbanden dieser :tallsalze, die ebenso wohl charakterisiert sind wie die der seltenen Erden, en Ursprung haben in dem metallischen Atom, oder ob sie auf der molelaren Gruppierung der betreffenden Elemente, welche das Salz bilden, beıen. Er gelangt dabei zu folgenden Schlüssen: 1. Die Chromsalze und die en Kobaltsalze zeigen, wie die seltenen Erden, wohlcharakterisierte Absorpnsstreifen. 2. Die Absorptionsspektren dieser Salze sind Spektren der Molele. 3. Die Banden können sich verschieben und auch ganz verschwinden, nach der Art des in Lösung befindlichen Moleküls. *E. Thiele.*

ıer den amorphen Zustand geschmolzener Körper, von C. Tanret. (*Compt. rend.* **120**, 630 und *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 454.)

Einige Beobachtungen über organische krystallisierte Körper, die durch hmelzen in einen amorphen Zustand übergehen. *E. Thiele.*

ıer Kryohydrate, von A. Ponsot. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 312.)

Verf. weist nach, dafs die sogen. Kryohydrate von Guthrie nur eine schung von reinem Eis mit festem Salz sind. *E. Thiele.*

ıitrag zum Studium der Dissoziation von aktiven Salzen in Lösung, von A. Guye und B. Rossi. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 464.)

Verschiedene Verbindungen der Valeriansäure werden in Bezug auf die ıderungen des molekularen Drehungsvermögens bei Änderung der Konzen.tion der Lösungen untersucht. *E. Thiele.*

ıer die Bildungswärme des sauren Kalium- und Silberfluorids, von M. Guntz. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 114.)

Über Bestimmung des Molekulargewichts von Flüssigkeiten. Anwendung auf Kohlenwasserstoffe, von Ph. A. Guye. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 34.) Siehe *Diese Zeitschr.* 8, 464 R.

Über Bildung von Krystallen am Grunde einer spezifisch schwereren Lösung, von Lecoq de Boisbaudran. (*Compt. rend.* **120**, 859).

Krystalle von Natriumsulfat, auf einer spezifisch schwereren Lösung von Jodnatrium schwimmend, lösen sich langsam und krystallisieren dann am Boden der Lösung, um ein dort befestigtes Kryställchen Natriumsulfat wieder aus. Derselbe Versuch wurde auch mit Eis in einer Ammoniaklösung ausgeführt (s. auch *Diese Zeitschr.* 8, 134 R.). *E. Thiele.*

Über die anormale Rotationsdispersion absorbierender Körper, von A. Cotton. (*Compt. rend.* **120**, 1044.)

Über den elektrischen Widerstand am Berührungspunkt zweier Metalle, von E. Branly. (*Compt. rend.* **120**, 869.)

Molekulare Drehung und molekulare Ablenkung, von Ph. A. Guye. (*Compt. rend.* **120**, 876.)

Über die spezifische Wärme überschmolzener Flüssigkeiten, von L. Bruner. (*Compt. rend.* **120**, 912.)

Über die Erstarrung einiger geschmolzener organischer Körper, von L. Bruner. (*Compt. rend.* **120**, 914.)

Über den elektrischen Widerstand in Zuckerlösungen, von Giu und Leleux. (*Compt. rend.* **120**, 917.)

Über das kannelierte Spektrum, von H. Poincaré. (*Compt. rend.* **120**, 757).

Über die Bestimmung der Masseneinheit des Kubikdecimeters Wasser, von J. Macé de Lépinay. (*Compt. rend.* **120**, 770.)

Neuer Apparat zur Bestimmung des spezifischen Leitvermögens fester und flüssiger Körper, von H. Pellat. (*Compt. rend.* **120**, 773.)

Über die „molekulare Ablenkung" oder das molekulare Drehungsvermögen aktiver Körper, von A. Aignan. (*Compt. rend.* **120**, 723.)

Über ein sehr empfindliches Galvanometer, von P. Weiss. (*Compt. rend* **120**, 728.)

Über die ältesten französischen thermometrischen und meteorologischen Beobachtungen; Über das erste Quecksilberthermometer, von Maze. (*Compt. rend.* **120**, 731, 732).

Thermochemische Studien über wasserfreies Baryum- und Strontiumjodid, von Tassilly. (*Compt. rend.* **120**, 733.)

Über die Ausdehnung des Wassers durch die Wärme, von S. de Lannoy. (*Compt. rend.* **120**, 866).

Über die kannelierten Spektren, von A. Schuster. (*Compt. rend.* **120**, 987.)

Über die verschiedene Absorption rechts und links gedrehter Strahlen in gewissen aktiven Körpern, von A. Cotton. (*Compt. rend.* **120**, 989).

Über eine Art von Sekundärelementen, von L. Poincaré. (*Compt. rend.* **120**, 611.)

Thermochemisches Kohleelement, von D. Korda. (*Compt. rend.* **120**, 615.)

Über das Volumen der Salze in wässerigen Lösungen, von Lecoq de Boisbaudran. (*Compt. rend.* **120**, 539.)

Es wird die Volumänderung verschiedener Salze beim Krystallisieren aus übersättigten Lösungen bestimmt. *E. Thiele.*

Über das Gefrieren von Lösungen bei konstanter Temperatur und verschiedenem Druck, von A. Colson. (*Compt. rend.* 120, 991.)

Verf. sucht experimentell die Frage zu entscheiden, ob eine Beziehung existiert zwischen dem Molekulargewicht eines gelösten Körpers und dem Druck, welcher notwendig ist, um bei konstanter Temperatur das Lösungsmittel zum Gefrieren zu bringen. Als Lösungsmittel wurde Benzol benutzt und die Lösung mit etwas festem Benzol in den Kühlapparat, dessen Temperatur zwischen 5.67° und 5.71° konstant war, gebracht. Durch Veränderung des Druckes wurde nun die Krystallisation vermehrt oder vermindert und als Mittel aus vielen Beobachtungen die der Gefrierpunktserniedrigung entsprechende Druckdifferenz bestimmt. Es zeigt sich keine Beziehung zu den Molekulargewichten der gelösten Substanzen. Doch scheint für gewisse Lösungen die Erniedrigung des Gefrierpunktes um 1° einer gleichen Druckänderung zu entsprechen. *E. Thiele.*

Über den Durchgang des Lichtes durch dünne Platten bei Totalreflexion, von Cl. Fabry. (*Compt. rend.* 120, 314.)

Absorption des Lichtes in einachsigen Krystallen, von M. G. Moreau. (*Compt. rend.* 120, 602.)

Über den inneren Druck in Flüssigkeiten, von E. H. Amagat. (*Compt. rend.* 120, 489).

Anorganische Chemie.

Über Doppelverbindungen des wasserfreien Aluminiumchlorids mit nitrierten aromatischen Körpern, von G. Perrier. (*Compt. rend.* 120, 930.)

Über eine neue Methode der Temperaturmessung, von Daniel Berthelot. (*Compt. rend.* 120, 831.)

Das Prinzip der Methode beruht auf der Verschiedenheit des Brechungsexponenten eines Gases bei verschiedenem Druck und Temperatur. Zwei gleich lange Röhren sind mit demselben Gas unter demselben Druck gefüllt, und die Lichtbrechung des in ihnen enthaltenen Gases bestimmt. Wird jetzt die eine Röhre, unter äußerem Luftdruck stehend, erhitzt, so vermindert sich die Dichte des Gases und mithin das Brechungsverhältnis. Man vermindert nun in der anderen Röhre den Druck, bis die Brechung für das in ihr enthaltene Gas gleich der Brechung für das in der erhitzten Röhre befindliche Gas ist. Aus dem nun abgelesenen Druck läßt sich die Dichte des erhitzten Gases bestimmen, und danach die Temperatur berechnen. Einige nach diesem Prinzip ausgeführte Bestimmungen (Temperatur des siedenden Alkohols, Wassers und Anilins) ergeben recht gute Resultate. *E. Thiele.*

Beobachtungen über das Argon: Fluoreszenzspektrum, von M. Berthelot. (*Compt. rend.* 120, 798.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 9, 4.

Über Argon und Helium, Auszug eines Briefes von Prof. Ramsay an Berthelot. (*Compt. rend.* **120**, 1049.)

Verf. erhielt aus 60 g eines amerikanischen Meteoriten 45 ccm Gas. Es verringerte sich, mit Sauerstoff gemischt, unter Einflufs des elektrischen Funkens um einige Kubikcentimeter. Das gereinigte zurückgebliebene Gas zeigte bei Spektraluntersuchung sowohl die für das Argon charakteristischen Linien, als auch die gelbe Heliumlinie. Linien anderer Körper konnten nicht beobachtet werden. — Verf. fand auch in fast allen seltenen Erdmineralien Helium. Das spez. Gew. des Heliums wurde gefunden zu 3.88, das Verhältnis der spezifischen Wärmen zu 1.66, wie beim Argon. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung der Phosphorhalogenverbindungen auf metallisches Kupfer, von A. Granger. (*Compt. rend.* **120**, 923.)

Beim Überleiten von Phosphortrichloriddämpfen, die mit Kohlensäure gemischt sind, über erhitztes Kupfer entsteht ein krystallinischer, dem Silicium ähnlicher Körper, welchem die Formel CuP_2 zukommt. Wendet man Phosphortrifluorid an, so bildet sich erst bei Rotglühhitze der Körper Cu_5P_2. *E. Thiele.*

Untersuchungen über das Mangan, von Ch. Lepierre. (*Compt. rend.* **120**, 924.)

Durch Schmelzen von Mangansulfat mit Ammoniumbisulfat bei 180—200° erhielt Verf. das Salz $2MnSO_4.(NH_4)_2SO_4$. Beim Erhitzen auf 350° wird das Salz zerlegt und es bildet sich das wasserfreie $MnSO_4$. — Wird das Salz $2MnSO_4.NH_4SO_4$ während des Erhitzens durch eine Mischung von Salpeter und Schwefelsäure oxydiert, so entsteht das Manganidoppelsalz: $Mn_2(SO_4)_3.(NH_4)_2SO_4$. Es bildet hexagonale braunviolette Krystalle, und zersetzt sich beim Erhitzen unter Freiwerden von Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid, und Rückbildung des Manganodoppelsalzes. *E. Thiele.*

Untersuchungen über die Erden des Cerits, von P. Schützenberger. (*Compt. rend.* **120**, 962.)

Es wurden die Atomgewichte dreier verschiedener Proben von aus Cerit gewonnenem und nach dem Debray'schen Verfahren gereinigtem Ceroxyd bestimmt. Die angewandten Methoden waren: Erhitzen des Sulfates, Bestimmung der Schwefelsäure im Sulfat, Synthese des Sulfates. Die Resultate nach den drei Methoden stimmen nicht gut überein. Als Hauptergebnis findet Verf., dafs das Ceroxyd aus dem Cerit von geringen Mengen einer anderen Erde mit niedrigerem Atomgewicht (134—137) begleitet wird, die, ebenso wie das Ceroxyd, durch Oxydation in ein Dioxyd übergeht, und deren Sulfat, isomorph mit dem Cersulfat, mit den Alkalisulfaten unlösliche Doppelsalze bildet. Das durch Erhitzen erhaltene Dioxyd zeigt eine braunrote Farbe. *E. Thiele.*

Spezifische Wärme und Siedepunkt des Kohlenstoffs, von J. Violle. (*Compt. rend.* **120**, 868.)

Die mit Hilfe des elektrischen Ofens ausgeführten Versuche ergaben:

1. Unterhalb 1000° wächst die mittlere spezifische Wärme des Graphits gleichmäfsig mit der Steigerung der Temperatur gemäfs der Formel:

$$C_0 = 0.355 + 0.00006\, t.$$

2. Die Menge der von 1 g festen Graphit beim Abkühlen von seiner Verdampfungstemperatur auf 0° abgegebenen Wärme beträgt 2050 Kalorien.

3. Folglich ergiebt sich der Siedepunkt des Kohlenstoffs zu 3600°.

E. Thiele.

Über die Alkoholate von Calcium und Baryum, von DE FORCRAND. (*Compt. rend.* 120, 737.)

Über die Eigenschaften der Nickel- und Kobaltsalze, von DE KONINCK. (*Compt. rend.* 120, 735.)

Prioritätsreklamationen in Bezug auf Beschreibung der Eigenschaften von Nickel- und Kobaltsulfid. (Siehe die Abhandlungen von VILLIERS, *Diese Zeitschr.* 9, 246—247 R.) *E. Thiele.*

Einfacher Nachweis des Argons im atmosphärischen Stickstoff, von GUNTZ. (*Compt. rend.* 120, 777.)

Verf. schlägt vor, an Stelle des Magnesiums zur Absorption des Stickstoffs das Lithium anzuwenden, welches schon bei einer tieferen Temperatur als bei Rotglut den Stickstoff leicht und vollkommen absorbiert, während bei Anwendung von Magnesium stark erhitzt werden mufs. *E. Thiele.*

Über das Spektrum von Selen und von natürlichen Selenverbindungen, von A. DE GRAMONT. (*Compt. rend.* 120, 778.)

Verf. beschreibt das Spektrum des reinen Selens, und zeigt, dafs das Selen durch Spektraluntersuchung leicht in Mineralien nachgewiesen werden kann. (Siehe *Diese Zeitschr.* 6, 446 R.) *E. Thiele.*

Über das Vorkommen von Helium im Cleveït, Brief P. T. CLÈVE's an BERTHELOT. (*Compt. rend.* 120, 834.)

Über bestimmte Verbindungen in Legierungen, von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* 120, 835.)

Durch Schmelzen von überschüssigem Zinn mit Kupfer, und Behandeln der Legierung mit konz. kalter Salzsäure erhielt Verf. helle krystallinische Blätter, die von der Säure nicht angegriffen wurden. Die Analyse ergab die Formel $SnCu_2$. Ebenso wurden durch Behandeln entsprechend dargestellter Legierungen mit sehr verdünnter Salzsäure, resp. Ätzkalilösung, die Körper AlCu und Zn_2Cu erhalten. *E. Thiele.*

Über bestimmte Verbindungen der Kupfer-Aluminiumlegierung, von H. LE CHATELIER. (*Compt. rend.* 120, 1050.)

Die in der früheren Abhandlung (s. vorstehendes Ref.) mitgeteilten Angaben sind in einer Beziehung richtig zu stellen. Durch Behandeln der Kupferaluminiumlegierung mit Ätzkalilösung wird die gebildete Verbindung weiter zersetzt, als zuerst vermutet wurde. Die Verbindung AlCu scheint nicht zu existieren, doch konnten die Verbindungen Al_2Cu und $AlCu_3$ isoliert werden. *E. Thiele.*

Über ein neues Vorkommen von Uran, von NORDENSKIÖLD. (*Compt. rend.* 120, 859.)

Ein uranhaltiges Mineral, das zugleich etwas Nickel, seltene Erden und eine beträchtliche Menge Stickstoff (Helium?) enthält. *E. Thiele.*

Spektralanalytische Untersuchung der aus verschiedenen Mineralien gewonnenen Gase, von N. LOCKYER. (*Compt. rend.* 120, 1103.)

Bei Untersuchung der durch einfaches Erhitzen der Mineralien gewonnenen Gase fand Verf. eine Reihe von Linien, die bisher in terrestrischen Stoffen noch nicht beobachtet waren. Es wurden 18 verschiedene Minerale untersucht, und es scheint, dafs mehrere neue Gase vorliegen. Beim Vergleich der Spektren mit denen der Sonnenatmosphäre und verschiedener Fixsterne wurde eine merkwürdige Übereinstimmung vieler Linien beobachtet. *E. Thiele.*

Einwirkung von Fluor auf Argon, von Henri Moissan. (*Compt. rend.* **120**, 966.)

Beim Erhitzen von Titan, Uran und Bor in einer Argon-Atmosphäre ergab sich keine Abnahme des Gasvolumens. — Ebensowenig verband sich Fluor bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung des elektrischen Funkens mit Argon.

E. Thiele.

Vergleich der Spektren des Cleveïtgases und der Sonnenatmosphäre, von H. Deslandres. (*Compt. rend.* **120**, 1112.)

Verf. hat die Lage der Cleveïtgaslinien genau bestimmt, und gelangt beim Vergleich derselben mit denen der Sonnenchromosphäre zu dem Schlufs, dafs nach Untersuchung des Cleveïtgases alle Sonnenlinien bis auf zwei auch in terrestrischen Stoffen beobachtet worden sind. Verf. glaubt, dafs das Cleveïtgas ein zusammengesetzter Körper oder eine Mischung ist. Denn die gelbe Heliumlinie erscheint in der Spektralröhre nur im kapillaren Teil und am positiven Pol, nicht am negativen, wo doch andererseits die grüne Heliumlinie deutlich sichtbar ist. Auch konnte Lockyer in dem aus Bröggerit, einem dem Cleveït nahestehenden Mineral, gewonnenen Gas nicht alle sogen. Heliumlinien beobachten. *E. Thiele.*

Einwirkung des Stickstoffperoxydes auf die Halogensalze des Antimons, von V. Thomas. (*Compt. rend.* **120**, 1115.)

Antimontrichlorid wurde in Chloroform gelöst und Stickstoffperoxyd eingeleitet. Unter Erwärmung der Lösung fällt ein weifser krystallinischer Niederschlag aus. Der Körper ist ziemlich beständig, von Wasser wird er zersetzt. Die Analyse ergab die Formel: $2SbO_2.2SbOCl_2.N_2O_5$. Beim Behandeln von Antimontribromid und Trijodid mit Stickstoffperoxyd in ähnlicher Weise entstand der Körper $(Sb_2O_3)_2N_2P_5$. *E. Thiele.*

Versuch einer neuen Klassifikation der Elemente, von Lecoq de Boisbaudran. (*Compt. rend.* **120**, 1097.)

In jeder natürlichen Gruppe der Elemente giebt es ein Element, das alle charakteristischen Eigenschaften der Gruppe besitzt, und sozusagen den Knotenpunkt der Gruppe bildet. Verf. stellt diese Elemente als Grundlage des neuen Systems in eine Reihe. Es sind: Ca, K, ?δ, Cl, S, P, Si, Al. Diese Linie bildet die Grenze für das Wachsen der Atomgewichte um bestimmte Gröfsen. Unterhalb derselben wachsen die Atomgewichte in derselben Reihe, um ein Mittel von ungefähr 16, oberhalb derselben um ein solches von ungefähr 48. Es ergiebt sich dann zunächst nur unter Berücksichtigung der acht Hauptfamilien folgendes Bild:

	2	1	2	1	2	1	2	1
					?η	Bi	Pb	Tl
	Ba	Cs	?ξ	J	Te	Sb	Sn	Tn
	Sr	**Rb**	?ε	**Br**	**Se**	**As**	**Ge**	**Ga**
Charakt. Elemente	**Ca**	**K**	?δ	**Cl**	**S**	**P**	**Si**	**Al**
	Mg	Na	?γ	Fl	O	N	C	B
	Be	Li	?β	?α				
	H	H	H	H	H	H	H	H

Durch Zahlenbeziehungen will Verf. die ersten Elemente jeder Familie vom Wasserstoff ableiten, oder was wahrscheinlicher ist, von diesen und sieben

anderen unbekannten Elementen mit kleinem Atomgewicht, die ihrerseits wiederum durch Aggregation eines Urstoffes, dem als Maximalgröfse $^1/_{128}$ H zukäme, entstanden sind. Jede Gruppe hat die gleiche Anzahl von Gliedern. Die Wertigkeiten sind abwechselnd in den Reihen paar und unpaar. Die negativen Elemente, die Metalloide, stehen in der Mitte, während an beiden Enden die positiven Metalle stehen. Durch empirische Zahlenbeziehungen lassen sich die Atomgewichte der Elemente, ausgehend vom Wasserstoff, berechnen. So wurde z. B. berechnet für die Reihe:

	Be	Li	?β	?α
	9.0156	6.9921	3.8906	2.9375
Gef.	9.1	7.0	—	—

Bekanntlich hat RAMSAY das Atomgewicht des Argons zu 20.1 und neuerdings das des Heliums zu 3.88 bestimmt. Letzteres würde also dem Element ?β entsprechen, und da die Atomgewichte der Elemente unterhalb der charakteristischen Reihe in jeder Reihe um ca. 16 zunehmen, würde sich für das Element ?γ die Zahl 19.88 ergeben. Siehe *Diese Zeitschr.* **9**, 438 R. *E. Thiele.*

Studien über einige Eigenschaften des Bleisulfides, von A. LODIN. (*Compt. rend.* **120**, 1164.)

Untersuchungen über die Reaktion des Bleisulfides mit Bleioxyd und Bleisulfat beim Erhitzen. *E. Thiele.*

Über die Reduktion der Kieselsäure durch Aluminium, von VIGOUROUX. (*Compt. rend.* **120**, 1161.)

Beim Erhitzen eines Gemenges von Kieselsäure und Aluminium erfolgt unter lebhaftem Erglühen bei 800° Umsetzung. Nach entsprechender Reinigung des Produktes erhält man ein braunes Pulver, das alle Eigenschaften des amorphen Siliciums zeigt. Wird die Mischung im elektrischen Ofen erhitzt, so erhält man krystallisiertes Silicium. Schöne Krystalle von Silicium wurden ebenfalls erhalten durch Erhitzen einer Mischung von Kieselsäure, Kieselfluorkalium und Aluminium im PERROT'schen Ofen. *E. Thiele.*

Über die Umformung der isomeren Quecksilberverbindungen, von R. VARET. (*Compt. rend.* **120**, 1114.)

Die Wärmeentwickelung bei Umformung der verschiedenen Modifikationen der Quecksilberverbindungen ergab sich wie folgt:

HgJ_2 (gelb, kryst.)	in	HgJ_2 (rot, kryst.)	+3.0	Kal.
Hg_2J_2 (grün, amorph)	in	Hg_2J_2 (gelb, amorph)	+0.3	„
HgO (gelb, amorph)	in	HgO (rot, amorph)	+0.0	„
HgS (schwarz, amorph)	in	HgS (rot, amorph)	+0.24	„
HgS (schwarz, amorph)	in	HgS (rot, kryst.)	+0.30	„
HgS (rot, amorph)	in	HgS (rot, kryst.)	+0.06	„
HgSe (amorph)	in	HgS_2 (kryst.)	+3.96	„

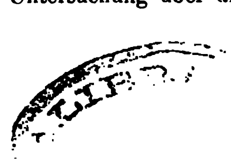
E. Thiele.

Chromate der seltenen Erden: Thoriumchromate, von CHASE PALMER. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 374.)

Dargestellt wurden:

$K(CrO_4)_2.H_2O$,
$K(CrO_4)_2.3H_2O$,
$K(OH)_2CrO_4$.

Verf. beabsichtigt eine weitere Untersuchung über die Chromate der Elemente der vierten Gruppe. *E. Thiele.*



Über die Reduktion des Stickstoffdioxyds durch feuchtes Eisen und Zink, von P. Sabatier und J. B. Senderens. (*Compt. rend.* **120**, 1158.)

Über die Chlorstickstoffverbindungen des Phosphors, von H. N. Stokes. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 275.)

Siehe *Diese Zeitschr.* **9**, 239 R.

Über das Atomgewicht des Sauerstoffes; Synthese gewogener Mengen Wassers aus gewogenen Mengen Wasserstoff und Sauerstoff, von Edward W. Morley. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 267.)

Die Abhandlung bildet einen Auszug der ausführlichen Arbeit, welche dem Smithsonian Institute vorgelegt ist. Als Endresultat im Jahre 1883 begonnener mühevoller Versuche wurden 12 quantitative Synthesen von Wasser ausgeführt, aus denen sich als Mittelwert für das Atomgewicht des Sauerstoffes 15.8792 ± 0.00032 ergiebt. Aus mehreren Reihen von Bestimmungen des spez. Gewichts des Wasserstoffes und Sauerstoffes und der volumetrischen Zusammensetzung des Wassers ergab sich als Atomgewicht des Sauerstoffes 15.879 ± 0.0011. — Die Einzelheiten der interessanten Abhandlung, besonders in Betreff der angewandten Apparate und Wägevorrichtung, müssen in der Originalarbeit eingesehen werden. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung des Lichtes auf Bleibromid, von R. S. Norris. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 189.)

Über Kupferwasserstoff, von E. J. Bartlett und W. H. Merrill. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 185.)

Der durch Fällen von Kupfersulfatlösung mit unterphosphoriger Säure erhaltene Kupferwasserstoff Cu_2H_2 zersetzt sich bei längerem Stehen in Gegenwart von unterphosphoriger Säure. Der gebildete Körper zeigte die Zusammensetzung CuH_2. Er bildet eine rotbraune, schwammartige Masse und ist beständig beim Kochen mit Wasser. Bei Erhitzen auf 100° an der Luft wird er nur schwach zersetzt. Unterphosphorige Säure wird zu phosphoriger Säure oxydiert unter Entwickelung von Wasserstoff, ohne dafs der Kupferwasserstoff dabei selbst verändert wird. *E. Thiele.*

Neubestimmung des Atomgewichts von Yttrium, von Harry C. Jones. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 154).

Yttrium wird nach der Methode von Rowland (s. *Diese Zeitschr.* **8**, 136 Ref.) von den übrigen seltenen Erden durch Fällung der letzteren mittels Ferrocyankalium getrennt. Auf diese Weise erhaltenes Yttriamaterial zeigte im Mittel das Atomgewicht 88.97. *E. Thiele.*

Laboratoriumsmethode zur Darstellung des Kaliumferricyanides, von M. S. Walker. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 68.)

Kaliumferrocyanid wird mit Permanganat oxydiert. *E. Thiele.*

Über Cupriammoniumdoppelsalze, von T. W. Richards und A. H. Whitridge. II. Abhandlung. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 145.)

In Fortsetzung der früher begonnenen Untersuchung (*Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 145) werden folgende Cupriammoniumsalze beschrieben:

$Cu(NH_3)_2ClCHO_2$	Formichlorid.
$Cu(NH_3)_3BrC_2H_3O_2.H_2O$	Acetobromid.
$Cu(NH_3)_2BrC_3H_5O_2$	Propionobromid.
$Cu(NH_3)_2BrC_3H_5O_3$	Laktobromid.
$Cu(NH_3)_2ClC_3H_5O_3$	Laktochlorid.

E. Thiele.

Über Cupriammoniumdoppelsalze, III. Abhandlung; von T. W. Richards und G. Oeuslager. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 297.)

Folgende neue Salze werden beschrieben:

$Cu(NH_3)_2JC_2H_3O_2$,
$7Cu(NH_3)_2(C_2H_3O_2)_2 + Cu(NH_3)_2JC_2H_3O_2$,
$Cu_3(NH_3)_{10}J_6$,
$2Cu(C_2H_3O_2)_2NH_4C_2H_3O_2.H_2O$. *E. Thiele.*

Zusammensetzung alter athenischer Töpfereierzeugnisse, von T. W. Richards. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 152).

Beiträge zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren, von W. Gibbs. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 73.) Fortsetzung der Abhandlung *Amer. Chem. Journ.* 7, 417.)

Es wurden folgende Salze dargestellt und untersucht:

$10WO_3.PtO_2.6Na_2O + 28$ aq.
$20WO_3.PtO_2.9Na_2O + 58$ aq.
$30WO_3.2PtO_2.15Na_2O + 89$ aq.
$30WO_3.PtO_2.12Na_2O + 72$ aq.
$8MoO_3.2PtO_2.3(NH_4)_2O + 12$ aq.
$4MoO_3.2PtO_2.2(NH_4)_2O + 19$ aq.
$60MoO_3.PtO_2.10K_2O + 40$ aq.
$22MoO_3.2P_2O_5.7MnO.9Na_2O + 57$ aq.
$20MoO_3.2P_2O_5.10MnO.5(NH_4)_2O + 10$ aq.
$14WO_3.P_2O_5.3MnO.6Na_2O + 36$ aq.
$28WO_3.2P_2O_5.6MnO.5(NH_4)_2O.2Na_2O + 48$ aq. *E. Thiele.*

Beiträge zur Kenntnis der komplexen anorganischen Säuren, von W. Gibbs. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 167.) (Siehe vorstehendes Referat.)

Folgende Salze wurden untersucht:

$14Au_2O_3.6P_2O_5.14NH_3.3Na_2O + 24$ aq.
$9Au_2O_3.6P_2O_4.4BaO$.
$16Au_2O_3.10P_2O_5.5Ag_2O$.
$5Au_2O_3.11MoO_3.2P_2O_5.15NH_3.Na_2O + 10$ aq.
$12Au_2O_3.3MoO_3.7P_2O_5.24NH_3 + 21$ aq.
$12WO_3.MoO_2.5K_2O + 16$ aq.
$12WO_3.MoO_2.5CaO + 32$ aq.
$12WO_3.MoO_2.6BaO + 30$ aq.
$8WO_3.6UO_2.12Na_2O + 25$ aq.
$8WO_3.6UO_2.9K_2O + 34$ aq.
$12MO_3.SiO_2.2(NH_4)_2O + 5$ aq.
$17MO_3.6SeO_2.5K_2O$.
$20WO_3.P_2O_5.Na_2O + 21$ aq. *E. Thiele.*

Über die Löslichkeit des Weinsteins in Alkohol, von J. A. Roelofsen. (*Amer. Chem. Journ.* 16, 464.)

Über die Dissoziation des Quecksilbersulfates und Nitrates durch Wasser, von Raoul Varet. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 38.)

Über den Hydratationsgrad verschiedener Metallchloride, von P. Sabatier. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 598.)

Entgegnung auf die Arbeit Lescoeur's (*Bull. Soc. Chim.* [3] 11, 853). Siehe auch *Diese Zeitschr.* 7, 104. *E. Thiele.*

Über die Verbindung des Schwefels mit Jod, von C. E. LINEBARGER. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 33.)

Verbindungen des Jods mit Schwefel entstehen: 1. durch Zusammenschmelzen der beiden Körper, 2. durch Krystallisation aus einer Lösung beider Körper in Schwefelkohlenstoff, 3. durch doppelte Umsetzung aus Schwefeldichlorid und Alkyljodid. Verf. gelangt zu folgenden Schlüssen: Bei allen drei Reaktionen entsteht nur die Verbindung S_2J_2. Das von LAMERS (*Journ. pr. Chem.* 84, 349) beschriebene Schwefelhexajodid konnte nicht erhalten werden und scheint demnach keine wirkliche chemische Verbindung zu sein. Der Körper S_2J_2 bildet wenig deutliche rhombische Tafeln, Schmelzpunkt 66,2°, und scheint mehr eine sogen. Molekularverbindung, als eine wirkliche chemische Verbindung zu sein. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung der Metalle auf Salpetersäure, von G. O. HIGLEY. (*Amer. Chem. Journ.* 17, 19.) (Siehe *Diese Zeitschr.* 4, 391 Ref.)

In Fortführung der früheren Arbeit gelangt Verf. zu folgenden Resultaten: 1. Bei Einwirkung von Kupfer auf Salpetersäure vom spez. Gew. 1.30 oder höher entsteht Stickstoffdioxyd und Trioxyd; bei Verdünnung der Säure nimmt die Menge des letzteren unter Verminderung des Stickstoffdioxydes schnell zu. 2. Stickoxyd wird gebildet als Zersetzungsprodukt des Stickstoffdioxydes sowohl als des Stickstofftrioxydes, wenn das spez. Gewicht der angewandten Säure höher als 1.25 ist. Bei kleinerem spez. Gewicht entsteht Stickoxyd nur durch Zersetzung des Stickstofftrioxydes. 3. Blei wirkt kräftiger als Kupfer, und bei gleicher Konzentration der Säure entstehen verhältnismäfsig mehr die niederen Stickstoffoxyde, als bei Einwirkung von Kupfer. 4. Die Anwesenheit naszierenden Wasserstoffes scheint nicht die Ursache für die Bildung der Reduktionsprodukte zu sein. *E. Thiele.*

Über den Einflufs verschiedener Metalle auf die Beständigkeit des Ammoniumamalgams, von G. MICHAUD. (*Amer. Chem. Journ.* 16, 488.)

Der Zusatz verschiedener Metalle zu dem für die Bildung des Ammoniumamalgams verwandten Quecksilber vermindert die Beständigkeit desselben in hohem Mafse. Bei Anwesenheit von Platin wird überhaupt kein Ammoniumamalgam gebildet. *E. Thiele.*

Über einige Thiohypophosphate, von L. FERRAND. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 115.)

Durch längeres Erhitzen der betreffenden Komponenten in zugeschmolzener Röhre bei Rotglut stellt Verf. folgende Salze dar:

$P_2S_6Zn_2$,
$P_2S_6Cd_2$,
$P_2S_6Ni_2$. *E. Thiele.*

Über das neue aus dem Uraninit dargestellte Gas, von N. LOCKYER. (*Chem. News* 71, 295.)

Das aus Bröggerit und Euxenit durch Erhitzen im Vakuum dargestellte Gas zeigte eine neue Linie im Infrarot, welche mit einer Linie der Sonnenchromosphäre zusammenfällt. (Siehe auch das obenstehende Ref.) *E. Thiele.*

Über die Sulfide von Nickel und Kobalt; Über die qualitative Trennung von Nickel und Kobalt; Über Protomorphie; Zink- und Mangansulfid, von A. VILLIERS. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 165—175.)

Siehe *Diese Zeitschr.* 9, 236, 246, 247 Ref.

Über einige basische Aluminiumsalze, von ERNEST SCHLUMBERGER. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 41).

Verf. beschreibt folgende Körper:

$Al_4SO_4(OH)_{10}$.
$Al_4CO_3(OH)_{10}.H_2O$.
$Al_6O_{14}H_{10}$.
$Al_8O_{14}H_{10}HCl$.
$Al_6O_{14}H_{10}HNO_3$.

E. Thiele.

Beitrag zur Kenntnis der Cererden, von P. SCHÜTZENBERGER. (*Compt. rend.* **120**, 1143.)

Trennungen, nach der Methode des Nitratabtreibens ausgeführt, ergaben als Atomgewicht für Didym 143—143,5. *E. Thiele.*

Über die Doppelhaloidsalze des Antimons und Kaliums, von C. H. HERTZ. (*Amer. Chem. Journ.* **16**, 490.)

Dargestellt und analysiert wurden die Verbindungen $10SbCl_3.23KCl$ und $10SbBr_3.23KBr$. *E. Thiele.*

Oxyde und Sulfide als Säuren und Basen, von A. VILLIERS. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 324.)

Siehe *Diese Zeitschr.* **9**, 441 R.

Eine Methode zur Krystallisation von Niederschlägen; Mangan- und Zinksulfide, Kupferhydroxyd, von A. VILLIERS. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 321.)

Siehe *Diese Zeitschr.* **9**, 440 Ref.

Über einige Verbindungen des Ferrichlorids mit Stickstoffdioxyd, von V. THOMAS. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 229.)

Siehe *Diese Zeitschr.* **9**, 441 R.

Über eine krystallisierte Verbindung des Ferrichlorids mit Stickstoffdioxyd, von V. THOMAS. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 385.)

Siehe *Diese Zeitschr.* **9**, 441 Ref.

Über Natriumbisulfid, von R. E. EVANS und C. H. DESCH. (*Chem. News* **71**, 248.)

Bei der starken Kälte des letzten Winters erhielt Verf. Natriumbisulfid in krystallisierter Form. Die Analyse ergab die Formel $Na_2S_2O_5 + 7H_2O$. In wärmerer Umgebung zerfloſs das Salz zu einem Krystallbrei. Die in demselben enthaltenen Krystalle wurden gut abgepreſst und erwiesen sich durch die Analyse als wasserfreies Natriumbisulfit. *E. Thiele.*

Über die Einwirkung hoher Temperaturen auf Metalloxyde, von HENRI MOISSAN. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 136).

Bei einer etwas höheren Temperatur als 2000° sublimiert Kalk unter Krystallisation. Bei noch höherer Temperatur schmilzt er und kann schlieſslich destilliert werden. Strontian und Baryt zeigen dieselben Erscheinungen bei niedrigerer Temperatur. Magnesia verdampft ebenfalls, aber schwieriger als Kalk. Thonerde ist leichter flüchtig und schmilzt leichter als Kalk. Unter Zusatz von etwas Chrom erhält man Rubinkrystalle. Titanoxyd und Zinkoxyd verflüchtigen sich leicht. Kupferoxyd wird zersetzt unter Destillation von freiem Kupfer. Die Oxyde der Metalle der Eisengruppe konnten ebenfalls in krystallisierter Form erhalten werden. *E. Thiele.*

Einflufs des umgebenden Mittels und der Temperatur auf die Umformung des Zinksulfids, von A. Villiers. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 317.)

Siehe *Diese Zeitschr.* **9**, 439 R.

Über das Helium der Sonne und das Helium der Erde, von W. Huggins. **Terrestrisches Helium?** von C. Runge. (*Chem. News* **71**, 283.)

Nach sorgfältigen Beobachtungen der Heliumlinie der Sonnenkorona fand Huggins, dafs die Linie einfach ist, wie auch frühere Bestimmungen von Rowland (*Phil. Mag.* Juli 1893) zeigten. Photographische Aufnahmen des Spektrums des Cleveïtgases durch Runge ergaben, dafs die gelbe Linie desselben doppelt ist. Genaue Messungen führten zu den Zahlen:

Cleveïtgas 587.5883 (Runge).
Helium 587.5982 (Rowland).
Cleveïtgas 587.6206 (Runge).
(Fehlergrenze ± 0.0025.)

Danach scheint die Identität des Sonnenheliums mit dem Element des Cleveïtgases in Frage gestellt. *E. Thiele.*

Über Cerium, von Bokuslav Brauner. (*Chem. News* **71**, 283.)

Im Hinblick auf die Abhandlung von Schützenberger (s. *Diese Zeitschr.* vorstehend. Ref.) weist Verf. in einer vorläufigen Mitteilung darauf hin, dafs verschiedene von letzterem angewandte Methoden und angeführte Resultate schon früher von ihm veröffentlicht wurden. Eine Reihe von Versuchen ergab, dafs dem Sulfat die von Mendelejeff aufgestellte Formel $Ce_2O_3.3SO_3 + Cr_2O_4.4SO_3 + 23H_2O$ zukommt. Nach verschiedenen Methoden konnte eine neue Erde (Meta-Cerium) mit braunrotem Oxyd abgeschieden werden, deren Atomgewicht bedeutend höher gefunden wurde, als Schützenberger angiebt. — Das reine Cerium ergab als Atomgewicht 140.01 (nach Schützenberger 139.5). *E. Thiele.*

Untersuchungen über das Chromisulfat, seine Umformungen und die von demselben sich ableitenden komplexen Säuren, von A. Recoura. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **5**, 494.)

Wie das Chromibromid und -chlorid erleidet auch das Chromisulfat unter gewissen Bedingungen tiefgreifende Änderungen seiner Konstitution, welche sich zugleich auch in einer Farbenänderung kundgeben. — Wenn man eine Lösung von violettem Chromisulfat auf 100° erhitzt, wird sie grün. In der Lösung befindet sich dann freie Schwefelsäure und ein grünes, lösliches, basisches Salz: $2Cr_2O_3.5SO_3$ oder $Cr_4O(SO_4)_5$. Dies ist kein gewöhnliches basisches Salz, sondern das Sulfat eines komplexen Radikals $(Cr_4O(SO_4)_4)(OH)_2$. Beim Abkühlen der Lösung geht die grüne Farbe wieder in die violette über unter Rückbildung des Chromisulfates. Erhitzt man das violette Sulfat $Cr_2.3SO_4.18H_2O$ auf 90° bis es $10H_2O$ verloren hat, so bildet sich eine grüne Modifikation, welche weder als Sulfat, noch als Chromsalz reagiert, denn sowohl mit Chlorbaryum, wie mit Natriumphosphat giebt es keinen sofortigen Niederschlag. Bei längerem Stehen geht es wieder in die violette Modifikation über. Die grüne Modifikation verbindet sich direkt mit ein, zwei und drei Molekülen Schwefelsäure oder Metallsulfaten unter Bildung von Chromoschwefelsäuren und Chromosulfaten. Beide sind amorphe grüne Körper, in Wasser mit grüner Farbe löslich und zunächst durch Chlorbaryum nicht fällbar. Die Chromosulfate entstehen auch unter bestimmten Bedingungen beim Erhitzen von Chromalaunen. — Läfst man das grüne Sulfat mit mehr als 3 Molekülen Schwefel-

säure eindunsten und erhitzt längere Zeit auf 115°, so erhält man eigentümliche glasartige Polychromoschwefelsäuren, die sich in Wasser unter Opaleszenz lösen und alle Salzlösungen, selbst solche von Kalium, Natrium und Ammoniumsalzen, fällen. Beim Erhitzen der Säuren auf 140° entweicht Schwefelsäure unter Bildung des Hydrates $[(SO_3)_4Cr_2O_3](OH)_2$. — Beim Übergang des violetten Sulfates in das grüne wird Wärme absorbiert. *E. Thiele.*

Untersuchungen über altägyptische Metallgegenstände, von M. Berthelot. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 4, 546.)

Über die Bildungswärme des Acetylennatriums, von de Forcrand. (*Compt. rend.* 120, 1215.)

Über Konstitution und Eigenschaften von Legierungen, von M. Marc Mesle. (*Mon. scient.* [4] 9, 35.)

Zusammenstellung der in den letzten drei Jahren über diesen Gegenstand veröffentlichten Arbeiten. *E. Thiele.*

Darstellung und Eigenschaften der Plumbate der alkalischen Erden, von M. Haller. (*Mon. scient.* [4] 9, 219.)

Die Wirkung der Plumbate ist eine oxydierende. Sie finden Verwendung als Ersatz für Kaliumchlorat in den Streichhölzern und bei Darstellung von Feuerwerkskörpern. *E. Thiele.*

Spektroskopische Untersuchung der Kohle des elektrischen Ofens, von H. Deslandres. (*Compt. rend.* 120, 1259.)

Die Kohleelektroden des elektrischen Ofens enthalten nach dem Durchgang der sehr starken Ströme aufserordentlich reine Kohle. Eine Spektraluntersuchung dieser Kohle zeigte verschiedene Linien nicht, welche von anderen Forschern im Spektrum des Kohlenstoffes angeführt werden. *E. Thiele.*

Über einige neue Modelle elektrischer Öfen mit beweglichen Elektroden, von Henri Moissan. (*Ann. Chim. Phys.* [7] 4, 365.)

Die eingehende Beschreibung mufs im Original eingesehen werden. Verf. ist bis zu Temperaturen von mindestens 3500° gekommen. *E. Thiele.*

Über die Schmelzpunkte der Elemente in Bezug auf ihre Stellung zu einander, von C. T. Blanshard. (*Chem. News* 71, 285.)

Verf. weist auf Analogien hin, die zwischen den Schmelzpunkten der Elemente und den Schmelzpunkten gewisser Reihen von Kohlenstoffverbindungen bestehen, wo durch Hinzutritt einer bestimmten Atomgruppe der Schmelzpunkt abwechselnd erniedrigt und erhöht wird. *E. Thiele.*

Notiz über Gase vom Typus des Heliums und Argons, von Bohuslav Brauner. (*Chem. News* 71, 271.)

Verf. hat aus Cerit und Uranit von Pribram Argon und Helium dargestellt und weist auf einige Punkte hin, welche für die Annahme sprechen, dafs Argon und Helium Modifikationen des Stickstoffs resp. des Wasserstoffes sind. *E. Thiele.*

Über die Reduktion von Stickstoffoxydul durch Metalle bei Gegenwart von Wasser, von P. Sabatier und J. B. Senderens. (*Compt. rend.* 120, 1212.) Siehe auch *Diese Zeitschr.* 9, 437; 2, 111, 265, 271 Ref.)

Stickstoffoxydul wird durch feuchtes Magnesium, Zink, Eisen und Cadmium zu Stickstoff reduziert unter gleichzeitiger Bildung von etwas Ammoniak. *E. Thiele.*

Über das spezifische Gewicht des Heliums. Auszug eines Briefes von CLÈVE. (*Compt. rend.* **120**, 1212.)

Das aus dem Cleveït gewonnene Gas wurde über erhitztem metallischen Magnesium gereinigt und ergab bei Bestimmung der Dichte 2.02 (H = 1). *E. Thiele.*

Untersuchung über die Verbindungswärme des Quecksilbers mit Elementen. — Über die isomeren Zustände des Quecksilberoxyds. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 451—471.)

Siehe *Diese Zeitschr.* vorstehend. Ref.

Über die Metallammoniaksalze, von A. REYCHLER. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 336).

Untersuchungen über die Gefrierpunktserniedrigung der Lösungen von Silber, Kupfer, Ammoniak und Natriumsalzen, zu welchen 2, 3, 4 oder 5 Mol. Ammoniak hinzugefügt war, ergaben, dafs die Addition von 2 Mol. Ammoniak fast keine Erniedrigung hervorrief. Durch diese 2 Mol. wird also die Zahl der Ionen nicht vermehrt. Bei Addition eines dritten Moleküls wächst aber die molekulare Erniedrigung im Mittel um 19 Einheiten. Auf die molekulare Leitfähigkeit hat die Addition von Ammoniak nur wenig Einfluß. Es folgen dann theoretische Betrachtungen über die Konstitution der Silberammoniakverbindungen. (Siehe auch *Diese Zeitschr.* **9**, 242 Ref.) *E. Thiele.*

Über basische Bleinitrate, von M. ATHANASESCO. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 175.)

Durch Erhitzen einer Lösung von neutralem Bleinitrat in geschlossenen Röhren auf 300° erhielt Verf. ein basisches Salz, welchem er die Formel $NO_3.PbOH$ zuschreibt. Dasselbe, auch von verschiedenen anderen Forschern dargestellte Salz entsteht beim Kochen von Bleiglätte mit neutraler Bleinitratlösung. Im Gegensatz zu anderen Forschern findet Verf., dafs die durch unvollständige Fällung von neutralen Bleinitratlösungen mit Ammoniak erhaltenen basischen Salze immer die dem Salze $NO_3.PbOH$ entsprechende Zusammensetzung zeigen. Durch lange Einwirkung von überschüssigem Ammoniak auf neutrales Bleinitrat entstand das Salz $N_2O_5.4PbO.2H_2O$ und nicht das Salz $(NO_3)_2Pb.5PbO.H_2O$, wie BERZELIUS und CALVERT angeben. *E. Thiele.*

Untersuchungen über Mangan, von C. LEPIERRE. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 594.)

Verf. hat die Einwirkungsprodukte des geschmolzenen Ammoniumsulfates auf Mangansalze untersucht. Er beschreibt folgende Salze:

$$2SO_4Mn.SO_4(NH_4)_2.$$
$$SO_4Mn.SO_4(NH_4)_2.6H_2O.$$
$$SO_4Mn.$$
$$(SO_4)_3Mn_2.SO_4(NH_4)_2.$$

Durch Schmelzen mit Kaliumnitrat erhielt Verf. die Oxyde Mn_6O_{11}, Mn_2O_3 und Mn_4O_7 in krystallinischer Form. (Siehe das Ref. oben.) *E. Thiele.*

Berichtigung.

Band X Seite 148, Zeile 18 von unten, statt $2CrO_2$ soll heifsen $2CrO_3$.
Seite 150 statt ber. auf $CuO.2Cr.2H_2O$ soll heifsen $CuO.2CrO_3.2H_2O$.
Seite 153 statt ber. auf $ZnO.CrO_3.3H_2O$ soll heifsen $ZnO.2CrO_3.3H_2O$.

JUL. SCHULZE.

Beitrag zur Kenntnis der Kupferzinnlegierungen.

Von

F. Foerster.

(Mitteilung aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. Sächs. Technischen Hochschule zu Dresden.)

In der neueren Zeit ist eine Reihe von Arbeiten erschienen, welche über das in chemischer Hinsicht bis vor kurzem noch ziemlich dunkle Kapitel der Metalllegierungen erwünschtes Licht verbreitet haben. Die auf verschiedenen Wegen an einzelnen Stellen dieses Gebietes gewonnenen Erkenntnisse habe ich vor kurzem zusammengestellt,[1] um einen möglichst einheitlichen Überblick über unsere derzeitige Kenntnis von der chemischen Natur der Metalllegierungen zu gewinnen.

Es ergiebt sich für diese, daſs sie in geschmolzenem Zustande einheitliche Lösungen oder Gemenge von diesen bilden; meist sind nach den bisherigen Erfahrungen hierbei die Metalle als solche gelöst, seltener finden sich ihre Verbindungen unter sich oder mit dem Lösungsmittel in den Schmelzflüssen vor. Beim Krystallisieren der geschmolzenen Legierungen kann die ganze Fülle mannigfacher Erscheinungen sich abspielen, welche uns bei diesem Vorgange an den gewöhnlichen Lösungen entgegentreten. In den starren Legierungen haben wir es daher (von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen) mit mechanischen Gemengen zu thun, in welchen in verschiedenster Weise die Metalle vermischt sind mit Verbindungen solcher unter sich.

Die Metallverbindungen weichen in ihren mechanischen Eigenschaften vielfach von denen ihrer unverbundenen Bestandteile sehr erheblich ab und sind daher von groſser Wichtigkeit für das mechanische Verhalten der Legierungen, in denen sie vorkommen.

Über ihre chemische Natur kann man durch folgende Überlegung eine Vorstellung gewinnen: Nach mannigfachen, auf verschiedenen Wegen gewonnenen Erfahrungen sind geschmolzene bezw. in ihresgleichen gelöste Metalle nicht aus mehratomigen Molekeln,

---

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 138.

sondern aus einzelnen Atomen zusammengesetzt, welche also in diesem Falle, gleichsam mit schlummernden Valenzen, neben einander vorhanden sind, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Ganz ähnlich verhalten sich gesättigte, sich nicht mit einander umsetzende Molekeln, wenn sie gelöst sind. Doch können diese manchmal schon in der Lösung, häufig aber erst beim Krystallisieren, sich mit einander verbinden, wie wir es für die krystallwasserhaltigen Verbindungen oder die Doppelsalze kennen. Treten nun Metallatome untereinander zu Verbindungen zusammen, so wird man diese zweckmäfsig den eben genannten Körperklassen an die Seite stellen. Man wird daher, wie es auch in der That der Fall ist, in den Metallverbindungen nicht die aus der Zusammensetzung ihrer eigentlichen atomischen Verbindungen ermittelte Wertigkeit wiederfinden. Ebenso wie verschiedenartige Metallatome beim Krystallisieren der Legierungen zusammentreten, so vereinigen sich auch gleichartige beim Erstarren reiner Metalle, eine Ansicht, zu welcher man durch den Umstand wohl berechtigt ist, dafs manche Metalle (z. B. Zink, Zinn) in verschiedenen allotropen Modifikationen vorkommen.

Wie das Wasser in den krystallwasserhaltigen Salzen seine Dampfspannung, die zu Doppelsalzen zusammengetretenen Salze ihre Lösungsspannung verändern, so zeigen sich auch zwischen der Lösungsspannung der Metalle im freien und gebundenen Zustande mehr oder weniger erhebliche Unterschiede. Dieser Umstand giebt ein in der That schon vor längerer Zeit[1] und auch neuerdings mehrfach[2] erfolgreich angewandtes Mittel an die Hand, die Metallverbindungen auf chemischem Wege abzuscheiden und zu untersuchen. Ich habe früher schon darauf hingewiesen, dafs dieses Verfahren das allein anwendbare ist, um das Bestehen oder Nichtbestehen von Metallverbindungen mit aller Sicherheit darzuthun, so wertvolle Fingerzeige auch gerade für die Beantwortung dieser Frage die Erforschung mancher physikalischen Eigenschaften der Legierungen zu geben vermag.

Die zumal auf letzterem Wege zur Zeit am besten untersuchten Legierungen sind diejenigen von Kupfer und Zinn; dennoch kann bisher ein sicheres und umfassendes Urteil über deren chemische Natur nicht gewonnen werden, da bald das Vorhandensein

[1] Debray, *Compt. rend.* **104**, 1470, 1577 und 1667.

[2] Behrens und van Linge, *Zeitschr. anal. Chem.* **33**, 513; F. Roessler, *Diese Zeitschr.* **9**, 31 u. ff.

einer Verbindung Cu_4Sn, bald dasjenige einer solchen von der Formel Cu_3Sn, bald das Auftreten von allen beiden in verschieden zusammengesetzten Bronzen sich als wahrscheinlich ergab. Auf nassem Wege haben kürzlich MYLIUS und FROMM[1] eine genau nach der Formel Cu_3Sn zusammengesetzte und krystallisierte Kupferzinnverbindung erhalten.

Zwei krystallisierte zinnreichere Legierungen von der Zusammensetzung Cu_3Sn_7 und $CuSn_2$ sind vor geraumer Zeit von RAMMELSBERG[2] beschrieben und als isomorphe Gemenge von Zinn und Kupfer angesprochen worden. Die Frage nach dem Vorkommen von Verbindungen, welche zinnreicher sind als Cu_3Sn, hat BEHRENS[3] nach seinen mikroskopischen Untersuchungen bejaht; er glaubt das Vorkommen einer Verbindung $CuSn_3$ in den zinnreichsten Kupferzinnlegierungen bis auf weiteres annehmen zu dürfen. Da die zinnreichen Kupferzinnlegierungen für die chemische Untersuchung besonders leicht zugänglich sind, so habe ich mich seit einiger Zeit mit ihnen beschäftigt, um die in ihnen etwa vorkommenden Verbindungen zu scheiden und näher zu untersuchen. Wenngleich meine Beobachtungen noch sehr der Vervollständigung bedürfen, so will ich mit der Mitteilung einiger der bisher gewonnenen Ergebnisse nicht zögern, da kürzlich LE CHATELIER[4] auf dem gleichen Gebiete zu einem Schlusse gelangt ist, welcher mit meinen Erfahrungen nicht im Einklange steht.

Kupfer löst sich langsam in gröfseren Mengen geschmolzenen Zinns auf, wenn dieses erheblich über seinen Schmelzpunkt erhitzt ist. Zerteilt man die so hergestellten, bei nicht allzu niedrigem Kupfergehalt stets deutlich krystallisierten Legierungen in grobe Stücke und übergiefst diese mit kalter, rauchender Salzsäure, so löst sich das überschüssige Zinn unter stürmischer Wasserstoffentwickelung bald auf, und es hinterbleiben graue, metallisch glänzende, deutlich krystalline Rückstände, welche sich ohne Schwierigkeiten waschen und trocken lassen. Sie erscheinen meist in Gestalt gröfserer oder kleinerer sehr harter und spröder Metallblätter; nur der aus der kupferärmsten der untersuchten Legierungen, einer solchen mit 1 v. H. Cu, gewonnene Rückstand bestand aus leichten

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 637; siehe hier auch die weitere Litteratur über den Gegenstand.
[2] *Pogg. Ann.* **120**, 54.
[3] BEHRENS, *Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen*, S. 90 ff.
[4] *Compt. rend.* **120**, 835.

grauen Flocken, welche sich dem bewaffneten Auge als ein Haufwerk glänzender Nädelchen von ganz einheitlichem Aussehen darboten. In den ursprünglichen Legierungen bemerkt man die in ihnen enthaltenen Kryställchen sehr gut, wenn man sie schwach oxydiert: während das die Krystalle umgebende Zinn matt und grau wird, erscheinen diese glänzend und mit messinggelber Oberflächenfarbe. Dies zeigt schon, wie träge die Rückstände in ihrem chemischen Verhalten sind.

Ein völliges Aufhören der Wasserstoffentwickelung beobachtet man bei der Darstellung der Kupferrückstände nicht, da diese, wenn auch mit aufserordentlicher Langsamkeit, ebenfalls von der Säure gelöst werden. Immerhin ist der Punkt, an welchem die durch die Auflösung des unverbundenen Zinns verursachte lebhafte Wasserstoffentwickelung ihr Ende erreicht, mit gröfster Sicherheit zu erkennen, so lange die Menge des freien Zinns keine allzu geringe wird. Auch unter Luftabschlufs lösen sich die Rückstände fast ganz auf; nach sehr geraumer Zeit hinterbleiben an ihrer Stelle einige Hundertstel der angewandten Substanz in Gestalt schwarzer, amorpher Flocken, welche neben Kupfer stets noch reichliche Mengen Zinn enthalten.

Von Ammoniak werden die Kupferzinnrückstände bei Luftzutritt kaum angegriffen; verdünnte Salpetersäure oxydiert sie langsam, saure oder neutrale Kupferlösungen erzeugen auf ihnen Niederschläge von metallischem Kupfer, doch verlaufen alle diese Vorgänge sehr viel langsamer als bei reinem Zinn. Bemerkenswert ist, dafs die genannten Rückstände aus salzsaurer Kupferchlorürlösung kein Kupfer niederschlagen; anderenfalls könnte auch das Kupfer der Rückstände sich nicht zugleich mit dem Zinn in Salzsäure lösen.

Die Zusammensetzung der aus den kupferärmsten der untersuchten Legierungen dargestellten Rückstände ist gleichzeitig mit der ihrer Ursprungsstoffe, in Hundertteilen ausgedrückt, in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

Zusammensetzung der ursprünglichen Legierung		Zusammensetzung der Rückstände	
Cu	Sn	Cu	Sn
1	99	38.52	61.42
5	95	38.51	61.53
10	90	43.05	57.16
17	83	47.40	52.60
28	72	55.95	43.67

Man sieht hieraus, dafs die Zusammensetzung der Rückstände keineswegs gleich und unabhängig ist von derjenigen der ihnen zu Grunde liegenden Legierungen; je kupferreicher die letzteren sind, umsomehr ist dies auch für die Rückstände der Fall.

Dafs diese etwa Zinn eingeschlossen enthielten, ist nicht anzunehmen, da gerade die feine Verteilung des aus der kupferärmsten Legierung erhaltenen Rückstandes diese Vermutung am meisten ausschliefst. Mehrere der aus den etwas kupferreicheren Legierungen hinterbleibenden, grob krystallisierenden Rückstände wurden fein gepulvert und aufs neue 2—3 Tage mit starker Salzsäure behandelt, ohne ihre Zusammensetzung merklich zu ändern. Als ferner der 55.95 v. H. Cu und 43.67 v. H. Sn enthaltende Rückstand 14 Tage mit rauchender Salzsäure behandelt war, und mehr als der dritte Teil der angewandten Menge sich gelöst hatte, enthielt der nunmehr verbleibende Rückstand 61.47 v. H. Cu und 38.88 v. H. Sn.[1]

Schon angesichts der grofsen Widerstandsfähigkeit der in Rede stehenden Substanzen gegen konzentrierte Salzsäure dürfte auch eine wesentliche Veränderung der in den ursprünglichen Legierungen enthaltenen Verbindungen bei ihrer Abscheidung ausgeschlossen sein. Bestätigt wird dies dadurch, dafs sich die Zusammensetzung der Rückstände nicht wesentlich ändert, wenn man die ursprüngliche Legierung in elektrolytischen Zellen in salzsaurer Zinnchlorürlösung als Anode behandelt, oder wenn man sie dem Angriffe der starken Salzsäure statt bei gewöhnlicher Temperatur bei —10 bis —15° aussetzt. Auch wenn man statt der rauchenden eine verdünntere Salzsäure anwendet, erhält man, freilich erst nach monatelanger Behandlung, aus den in Rede stehenden Legierungen die gleichen Rückstände wie auf anderem Wege.

Ihre aus obiger Übersicht zu entnehmende Zusammensetzung läfst sich in keinem Falle durch eine einfache Formel ausdrücken, denn es verlangen in 100 Teilen:

	Cu_3Sn	Cu_2Sn	$CuSn$
Cu	61.71	51.80	34.95
Sn	38.29	48.20	65.05

[1] Dafs dieser Rückstand sehr nahe die der Formel Cu_3Sn entsprechende Zusammensetzung hat, ist zufällig; er besitzt kein einheitliches Aussehen mehr und entwickelt auch noch Wasserstoff.

Man sieht, die oben angegebene Zusammensetzung der Rückstände liegt zwischen Werten, die den Formeln Cu_3Sn und CuSn entsprechen. Dadurch wird man zu dem Schlusse geführt, dafs man es in ihnen mit Gemengen verschiedener Zinnkupferverbindungen zu thun hat.

Bestätigt wird diese Auffassung durch folgenden Versuch: Eine geschmolzene 10 v. H. Kupfer enthaltende Kupferzinnlegierung wurde langsam erstarren gelassen, und die zuerst krystallisierenden Anteile sowie die zuletzt flüssig bleibende Mutterlauge durch einfaches Abgiefsen von einer mittleren, ihrer Menge nach überwiegenden Fraktion abgeschieden. Die ersten Anschüsse und die Mutterlauge wurden mit starker Salzsäure behandelt. Der aus jenen dabei gewonnene Rückstand enthielt

45.91 v. H. Cu und 54.08 v. H. Sn,

während die Mutterlauge einen Rückstand von der Zusammensetzung

39.30 v. H. Cu und 60.49 v. H. Sn

ergab.

Zwischen diesen beiden Paaren von Werten liegen die in der obigen Übersicht angegebenen Zahlen, welche bei der Analyse des aus der 10 v. H. Kupfer enthaltenden Legierung gewonnenen Rückstandes gefunden waren; dieser ist also in der That ein Gemenge, und ein gleiches dürfte für die übrigen Rückstände gelten.

Welches deren einzelne Bestandteile sind, kann zur Zeit noch nicht durch Versuche sicher dargethan werden. Der vorbeschriebene Versuch war zu roh, um eine scharfe Abtrennung der Mutterlauge von den ersten Krystallanschüssen zu gestatten; es sollen weitere Versuche angestellt werden, um dieses Ziel zu erreichen.

Sehr bemerkenswert ist die Thatsache, dafs die Rückstände aus den kupferärmsten Legierungen (bei ganz verschiedenartigem Aussehen) die gleiche Zusammensetzung haben, welche sich auch bei dem Rückstande aus den soeben erwähnten, am längsten flüssig bleibenden Anteilen der 10 v. H. Kupfer enthaltenden Legierung wiederfindet. Die Vermutung, dafs diese Rückstände zum allergröfsten Teil aus der Verbindung CuSn bestehen, hat grofse Wahrscheinlichkeit für sich; die völlige Reindarstellung derselben soll weiter angestrebt werden. Ein Versuch, dies Ziel durch fraktioniertes Krystallisierenlassen der Legierung mit 5 v. H. Cu zu erreichen,

schlug fehl, da in diesem Falle, die zuerst und zuletzt erstarrenden Anteile gleich zusammengesetzte, in Salzsäure schwer lösliche Rückstände ergaben.

Dieser Versuch gab jedoch nach anderer Richtung erwünschten Aufschlufs, indem er zeigte, dafs selbst aus einer so verdünnten Lösung des Kupfers im Zinn beim Erkalten zunächst fast alles Kupfer auskrystallisiert, während in der Mutterlauge weniger als 1 v. H. Cu zurückblieb, entsprechend dem Befunde von HEYCOCK und NEVILLE,[1] dafs eine etwa 0.9 °/₀ige Lösung von Kupfer in Zinn bei dessen Schmelzpunkt gesättigt sei.

Die Temperatur, bei welcher eine 5 °/₀ige Lösung von Kupfer in Zinn merkliche Menge von Krystallen absondert, liegt bei 245 bis 240°. Ganz anders verhält sich ein Schmelzflufs, in welchem 10 v. H. Kupfer gelöst sind. Hier beginnt sich schon bald unterhalb 400° eine deutliche Krystallisation bemerkbar zu machen, und bei 350° ist die Schmelze schon breiförmig. Da aber, wie oben dargethan wurde, die zuerst erscheinenden Krystalle kupferreicher sind als die bei niederer Temperatur aus der Mutterlauge anschiessenden, so folgt, dafs Kupfer aus seinen Lösungen in Zinn mit um so weniger Atomen Krystallzinn sich abscheidet, je höher die Temperatur dabei ist. Die Ähnlichkeit dieses Verhaltens mit demjenigen mancher mit verschiedenem Wassergehalte krystallisierender Salze ist sehr auffallend.

Löst man nur wenig Kupfer im Zinn, dann sind, wie gezeigt wurde, die Temperaturgrenzen, innerhalb deren die Erstarrung erfolgt, ziemlich enge, und es ist kein Grund vorhanden, dafs verschieden zusammengesetzte Verbindungsgemische sich ausscheiden; je mehr man aber die zu lösenden Kupfermengen steigert, um so höherer Temperaturen bedarf es, völlige Lösung zu erreichen, um so höher liegt auch die Krystallisationstemperatur, und um so zinnärmere Verbindungsgemische krystallisieren anfangs aus. Je geringer die Menge von Mutterlauge ist, welche übrig bleibt, um so geringer ist auch die Menge der aus dieser sich abscheidenden zinnreichen Substanz; daraus folgt, dafs die in den Legierungen vorkommenden Verbindungen in ihrer Zusammensetzung weniger rasch wechseln werden als zuvor, wenn der Zinngehalt jener ein gewisses Mafs überschritten hat. Ein solches Verhalten zeigt sich in der That,

---

[1] *Journ. Chem. Soc.* (1890), 379.

wenn man die beim Erhitzen und Schmelzen der in Rede stehenden Zinnkupferverbindungen auftretenden Erscheinungen in Augenschein nimmt.

Erhitzt man den zinnreichsten der untersuchten Rückstände allmählich, so beginnt er schon oberhalb 300°, lange bevor er schmilzt, sich zu zersetzen, indem sich Tropfen von Zinn oder von einer sehr verdünnten Lösung von Kupfer in Zinn absondern, welche nach dem Erkalten der Masse beim Übergiefsen mit Salzsäure lebhaft Wasserstoff entwickeln. Ähnliches erfolgt, wenn man irgend einen der oben erwähnten Rückstände zum Schmelzen erhitzt. Die Menge des dem Kupfer gegenüber als Lösungsmittel wirkenden Zinns ist dann so gering, dafs das Kupfer schon bei sehr hoher Temperatur und in Verbindung mit viel weniger Zinn als in der ursprünglichen Verbindung daran gebunden war, auskrystallisiert. Wurde z. B. der soeben erwähnte zinnreichste Rückstand mit 61.5 v. H. Sn und 38.5 v. H. Cu geschmolzen, die dabei erhaltene, wohl krystallisierte und sehr spröde Legierung gepulvert und mit Salzsäure übergossen, so enthielt der nach Beendigung der zunächst eintretenden lebhaften Wasserstoffentwickelung verbleibende Rückstand nur noch

44.1 v. H. Sn und 55.9 v. H. Cu.

Hieraus ergiebt sich, dafs man nicht daran denken kann, etwa Verbindungen wie CuSn oder Cu_2Sn durch Zusammenschmelzen ihrer Bestandteile im berechneten Mengenverhältnis herzustellen, und wie vorsichtig man sein mufs, geschmolzene und gut krystallisierte Legierungen als Verbindungen anzusprechen, und zwar auch dann, wenn sie nach atomistischen Verhältnissen zusammengesetzt sind.

Der Rückstand, dessen Analyse zuletzt angegeben ist, steht in seiner Zusammensetzung demjenigen nahe, welcher aus der 28 v. H. Cu enthaltenden Legierung gewonnen ward. Der letztere wurde, um zu sehen, wie weit man auf diesem Wege in den Kupferzinnverbindungen das Kupfer anreichern könnte, geschmolzen, dann durch 24-stündige Behandlung mit rauchender Salzsäure von dem dabei frei gewordenen Zinn getrennt und dann aufs neue so behandelt. Am Schlufs der ersten Versuchsreihe enthielt der Rückstand

57.7 v. H. Cu und 42.5 v. H. Sn,

nach der zweiten

59.4 v. H. Cu und 40.6 v. H. Sn.

Es zeigt sich hieraus deutlich, dafs in Legierungen, welche zwischen 28 und 60 v. H. Kupfer enthalten, die auskrystallisierenden Verbindungen, der obigen Vermutung entsprechend, in ihrer Zusammensetzung verhältnismäfsig wenig sich ändern und sich in dieser Hinsicht langsam der Formel Cu_3Sn nähern, und dafs in solchen Schmelzflüssen stets mehr oder weniger freies Zinn neben den Kupferzinnverbindungen enthalten ist.

Dafs der gröfste Teil von diesen in den letztgenannten Fällen der Verbindung Cu_3Sn angehört, dürfte höchst wahrscheinlich sein. Sicher aber ist, dafs Kupfer und Zinn nicht allein zu dieser Verbindung zusammentreten, sondern dafs aufser ihr jedenfalls noch mindestens eine zinnreichere Kupferzinnverbindung vorkommt, welcher die Zusammensetzung CuSn aller Wahrscheinlichkeit nach zukommt, und welche sich von der Verbindung Cu_3Sn durch ihre geringere Beständigkeit in der Hitze unterscheiden. Ob zwischen beiden noch eine weitere Verbindung, etwa Cu_2Sn, besteht, ist eine schwer zu entscheidende Frage.

Le Chatelier[1] hat nun kürzlich ebenfalls die in den zinnreichen Kupferzinnlegierungen enthaltenen Verbindungen mit starker Salzsäure abgeschieden. Er fand die Zusammensetzung der Rückstände je nach ihrer Darstellungsart etwas wechselnd und schiebt dies darauf, dafs die Krystalle ungebundenes Zinn mechanisch einschliefsen. Die besten Ergebnisse erhielt er seiner Angabe nach aus einer 2 Teile Zinn und 1 Teil Kupfer enthaltenden Legierung, aus welcher er einen Rückstand mit 59 v. H. Kupfer abschied. Obgleich derselbe noch 2.8 v. H. Kupfer weniger enthält als die Formel Cu_3Sn verlangt, glaubt Le Chatelier zu der Auffassung berechtigt zu sein, dafs Kupfer und Zinn nur zu der Verbindung Cu_3Sn zusammentreten können, und alle Angaben über andere Kupferzinnverbindungen unzutreffend seien. Dafs dieser Schlufs mit den Thatsachen in Widerspruch steht, zeigen die vorhergehenden Darlegungen.

Auch Laurie[2] hat schon vor längerer Zeit die Auffassung vertreten, dafs Kupfer und Zinn sich ausschliefslich zu der Verbindung Cu_3Sn vereinigen. Er schlofs dies aus folgenden Versuchen: Kupferzinnlegierungen, deren Zusammensetzung sich stetig von den zinnärmsten bis zu den zinnreichsten änderte, wurden in salzsaure

---

[1] l. c.

[2] *Journ. chem. Soc.* (1888), 104.

Zinnchlorürlösung getaucht, und alsdann wurde die elektromotorische Kraft bestimmt, welche sie gegen reines, in Kupferchlorürlösung befindliches Kupfer gaben. Dabei zeigte sich, dafs die zinnarmen Legierungen, die eigentlichen Bronzen, eine nur sehr kleine elektromotorische Kraft gaben; sobald aber in der Zusammensetzung der Legierungen die der Formel Cu_3Sn entsprechenden Verhältnisse erreicht waren, schnellte der Wert der elektromotorischen Kraft der in Rede stehenden Zellen auf denjenigen hinauf, welchen reines Zinn gegen Kupfer ergab, um alsdann auf dieser Höhe zu bleiben. Hieraus folgert LAURIE, dafs die Verbindung Cu_3Sn stets in Kupferzinnlegierungen enthalten sei und bald aus Kupfer, bald aus Zinn krystallisiere. Er hielt diese Anschauung auch aufrecht, als Versuche, aus den zinnreicheren Legierungen das freie Zinn heraus zu lösen, ihm Rückstände ergaben, welche erheblich zinnreicher waren als die Verbindung Cu_3Sn.

In der That weisen nun aber die interessanten Versuche LAURIE's nur nach, dafs Zinnkupferlegierungen, welche gegenüber Cu_3Sn reicher an Zinn sind, freies Zinn enthalten, und dafs in denjenigen, welche reicher an Kupfer sind, solches nicht vorkommt;[1] sie stehen also, soweit sie zinnreichere Kupferzinnlegierungen betreffen, mit meinen Versuchen in vollem Einklange. Welche Verbindungen in den kupferreicheren Zinnkupferlegierungen vorkommen, ist zur Zeit nicht sicher anzugeben; ihrer Abscheidung auf chemischem Wege stehen mancherlei Versuchsschwierigkeiten entgegen. Jedenfalls dürfte zur Zeit nichts dagegen sprechen, dafs 1 Atom Zinn sich auch mit mehr als 3 Atomen Kupfer verbinden kann, zumal BEHRENS[2] nach seinen mikroskopischen Untersuchungen von Bronzen das Vorkommen der Verbindung Cu_4Sn glaubt sicher annehmen zu dürfen. Die Versuche, die in den Bronzen vorkommenden Kupferzinnverbindungen abzuscheiden, sollen fortgesetzt werden.

Zum Schlusse soll nicht unerwähnt bleiben, dafs, wie es ja MYLIUS und FROMM[3] schon dargethan haben, die Herstellung krystallisierter Zinnkupferverbindungen auch auf nassem Wege möglich ist; sie gelingt z. B. auch, wenn man Kupfer in eine salzsaure

[1] In ähnlicher Weise sind alle übrigen Versuche LAURIE's zu deuten, einen einwandsfreien Beweis für das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Metallverbindungen in Legierungen vermag man nach seinem Verfahren meines Erachtens nicht zu erbringen.

[2] l. c. Seite 70—90.

[3] l. c.

Zinnchlorürlösung taucht und darin elektrolytisch auf eine Platinkathode überträgt. An dieser entstehen dann ganz oder zum Teil aus grauen krystallinen Flittern gebildete, schwammartige Metallniederschläge. Sie enthalten Zinn und Kupfer, werden aber von starker Salzsäure nur sehr schwer angegriffen; ihre Analyse gab Werte, welche in mehreren Fällen zwischen weiten Grenzen schwankten; vielleicht sind auch auf nassem Wege verschiedene Sättigungsstufen von Kupferzinnverbindungen zu erhalten.

Ich hoffe sowohl nach dieser wie nach mancher anderen Richtung die im Vorstehenden mitgeteilten Versuche in einiger Zeit fortsetzen und sie auch auf die Legierungen anderer Metalle ausdehnen zu können.

Dresden, den 25. Juli 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. August 1895.

Über die Iridiumammoniakverbindungen.

Von

W. PALMAER.

Mit 2 Figuren im Text.

I. Einleitung.

In den „Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft“ habe ich drei kurze Mitteilungen über die Iridiumammoniakverbindungen geliefert;[1] seitdem habe ich die dort erwähnten Salze genauer untersucht, neue dargestellt und auch die Darstellungsmethoden verbessert. Hier lege ich nun meine Resultate ausführlich vor; sie sind meiner dieses Jahr erschienenen Inaugural-Dissertation entnommen.

A. Zur Nomenklatur der Ammoniakverbindungen dreiwertiger Metalle.

In den eben erwähnten vorläufigen Mitteilungen (1890 und 1891) habe ich einige Änderungen in der Nomenklatur der Ammoniakverbindungen dreiwertiger Metalle vorgeschlagen, welche von verschiedenen Autoren aufgenommen worden sind. Da ich aber bisher diese Änderungen weder vollständig motiviert, noch entwickelt habe, so lege ich hier den Vorschlag vollständig dar.

Wenn ammoniakalische Verbindungen eines dreiwertigen Metalles, des Kobalts, zuerst entdeckt wurden, könnte man sich keine Vorstellung über die Konstitution derselben machen und FRÉMY griff da zum Auswege, die Salzreihen nach ihrer Farbe zu benennen. Es entstand so die bekannte bunte Sammlung von Namen: „Purpureo,“ „Roseo“, „Luteo“ u. s. w.

Nunmehr aber, da man der Frage nach der Konstitution dieser Verbindungen etwas näher getreten ist, scheint es wenig angemessen, die genannten Trivialnamen beizubehalten und dies um so weniger, da eine rationelle Nomenklatur der Ammoniakverbindungen ja schon von BLOMSTRAND[2] und CLEVE[3] angegeben worden ist. Zu diesen

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1889) **22**, 15–18; (1890) **23**, 3810—3819; (1891) **24**, 2090—2097.

[2] *Chemie der Jetztzeit* (Heidelberg 1869), S. 294.

[3] *On ammoniacal platinum bases. Acta der schwedischen Akad. der Wissensch.* (1872) **10**, 86—107.

Gründen kommt noch, dafs die von der Farbe hergeleiteten Namen auf die Verbindungen des Rhodiums und des Iridiums gar nicht passen, weil dieselben fast oder ganz farblos sind.

Um über die Konstitution dieser Verbindungen nicht mehr auszusagen, als was wirklich jetzt als erwiesen betrachtet werden kann, scheint es das sicherste zu sein, durch den Namen nur die Anzahl der Ammoniakmoleküle anzugeben, aber nicht auf welche Art sie gebunden sind, was der Fall sein würde, wenn man die Purpureoverbindungen z. B. Monotetraminverbindungen nannte. Dieselbe Ansicht ist von Blomstrand ausgesprochen worden.[1]

Somit erhalten wir die folgenden Namen der Reihen, bei welchem nur Ammoniak addiert worden ist:

Luteo	$M(NH_3)_6X_3$	Hexamin
Purpureo	$M(NH_3)_5X_3$	Pentamin
Praseo	$M(NH_3)_4X_3$	Tetramin.

Bei Verbindungen, die aufser Ammoniak Wasser enthalten und bei welchen das Wasser dieselbe Rolle wie das Ammoniak spielt, darf eine neue Benennung nötig sein. Für solche Verbindungen hat Jörgensen den Namen „Oxin" vorgeschlagen,[2] ohne jedoch es später anzuwenden. Vielleicht scheint es Jörgensen unangemessen durch diesen Namen auszusprechen, dafs man den Sauerstoff als vierwertig betrachtet. Ich habe daher vorgeschlagen, durch das Wort „Aquo" das auf diese Art gebundene Wasser zu bezeichnen.[3] So würden nachher die Roseoverbindungen, $M(NH_3)_5OH_2X_3$, Aquopentaminverbindungen heifsen. Sind mehrere Wassermoleküle vorhanden, so bezeichnet man die Zahl derselben durch die Silben di, tri etc. So werden die Verbindungen der Formel $M(NH_3)_4(OH_2)_2X_3$ Diaquotetraminsalze genannt.

Durch dieses Wort Aquo wird, wie es mir scheint, deutlich angegeben, dafs das Wasser ein Bestandteil des Radikales sei und somit einen wesentlichen Einflufs auf den chemischen Charakter der Salze ausübe. Über die Art der Bindung des Wassers, welche gegenwärtig unbekannt ist, wird nichts gesagt, aber der Gedanke, es solle als Hydrat- oder Krystallwasser vorhanden sein, wird doch ausgeschlossen; wäre es Hydratwasser, so könnte man ja die Ver-

---

[1] l. c.

[2] *Journ. pr. Chem.* (1884) [2] **29**, 419.

[3] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1891) **24**, 2090; das Wort ist von Herrn Prof. O. Widman vorgeschlagen worden.

bindungen Hydrate nennen, während man Krystallwasser nicht besonders zu bezeichnen pflegt. Durch diese Nomenklatur wird also angegeben, wie die Verbindungen zusammengesetzt sind; auch ein anderer Vorteil wird gewonnen. Werner hat wie bekannt nachgewiesen,[1] dafs die Zahl der negativen Jonen bei einer ammoniakalischen Verbindung von der Formel $M(NH_3)_m(OH_2)_nX_3$ abhängig ist von der Summe der Ammoniak- und Wassermoleküle. Durch die von mir vorgeschlagene Nomenklatur erfährt man sogleich diese Summe; so ist sie bei Hexamin-, Aquopentamin- und Diaquotetraminverbindungen deutlich gleich 6 und somit die Zahl der negativen Ionen gleich 3. Es leuchtet sofort ein, dafs die letztgenannten Reihen verwandt sind, was aber aus den Namen Luteo-, Roseo- und Tetraminroseoverbindungen keineswegs hervorgeht.[2]

Die Art der Benennung der einzelnen Salze geht aus folgenden Beispielen hervor. Der Namen Iridiumpentaminchlorobromid z. B. bezeichnet, dafs ein Chloratom fest gebunden sei, während dafs zwei Bromatome als Ionen auftreten. Im Iridiumtetramindichlorobromid dagegen sind zwei Bromatome fest und ein Chloratom lose gebunden etc.

B. Ältere Untersuchungen über die Iridiumammoniakverbindungen.

Berzelius scheint zuerst eine ammoniakalische Verbindung des Iridiums unter den Händen gehabt zu haben.[3] Durch Einwirkung von Ammon auf Kaliumiridiumchlorid erhielt er ein hellgraues, ins grüne spielendes Pulver, das beim Erhitzen Ammon, Salmiak und Chlorwasserstoff abgab, während 56.5 % Iridium zurückgelassen wurde. Berzelius sah den Körper als eine ammoniakalische Verbindung an und derselbe war wahrscheinlich mit einem auch von mir erhaltenen Körper identisch, den ich später beschreiben werde.

Skoblikoff ist dagegen der erste, welcher die Iridiumammoniakverbindungen zum Gegenstand einer besonderen Untersuchung

---

[1] *Diese Zeitschr.* (1893) 3, 272 und folgende Seiten.

[2] Der Name „Aquo", welcher von mir 1891 vorgeschlagen wurde, ist seitdem von Jörgensen — *Diese Zeitschr.* (1894) 7, 292; — Werner — *Diese Zeitschr.* (1895) 8, 153—188; — Nordenskjöld — *Diese Zeitschr.* (1892) 1, 126—143 und Klason — *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1895) 28, 1482 — gebraucht worden.

[3] *Pogg. Ann.* (1828) 13, 476; auch Berzelius, *Lehrbuch der Chemie* (1845), 5. Aufl., 3, 997 und 1000.

gemacht hat.[1] Er erhitzte Iridiumtetrachlorid, bis es einen grofsen Teil seines Chlors verloren hatte und liefs auf den Rest Ammon einwirken. So erhielt er Iridosaminchlorid, $Jr(NH_3)_2Cl_2$, und stellte aus dem Chlorid Iridosaminsulfat, $Jr(NH_3)_2SO_4$, dar; diese beiden Körper entsprechen Salzen der zweiten Base von REISET. Durch fortgesetzte Einwirkung von Ammon auf Iridosaminchlorid gewann er Iridodiaminchlorid, $Jr(NH_3)_4Cl_2$, und erhielt hieraus ein Sulfat und ein Nitrat mit den Formeln $Jr(NH_3)_4SO_4$ und $Jr(NH_3)_4.2NO_3$; diese drei Verbindungen entsprechen Salzen der ersten Base von REISET. Endlich erhielt er durch Einwirken von Salpetersäure auf Iridosaminchlorid, Chloroiridiamminnitrat, $Cl_2Jr(NH_3)_4.2NO_3$, und hieraus ein Sulfat und ein Chlorid von den Formeln:

$$Cl_2Jr(NH_3)_4SO_4 \text{ und } Cl_2Jr(NH_3)_4Cl_2.$$

Die letztgenannten drei Salze leiten sich von einer Base ab, die der GROS'schen Platinbase entspricht. Nach SKOBLIKOFF enthalten somit die ammoniakalischen Iridiumverbindungen teils zwei-, teils vierwertiges Iridium und sind mit den Platinverbindungen völlig analog, ein Resultat das beim ersten Anblicke nicht unwahrscheinlich vorkommt.

Bei einem genaueren Studium der Abhandlung SKOBLIKOFFS findet man jedoch, dafs mehrere Einwände gegen seine Arbeit gerichtet werden können. Erstens waren die Methoden, welche man zu jener Zeit zur Scheidung und Reinigung des Iridiums benutzte, äufserst unbefriedigend. Dafs er kein reines Metall zur Verfügung hatte, scheint schon aus gewissen Angaben betreffend der Salze hervorzugehen — so wird angegeben, dafs das Chlorid der Base $Cl_2Jr(NH_3)_4(OH)_2$ violette Krystalle bilde, während das Sulfat grünlich und das Nitrat gelb sei. Mit grofser Wahrscheinlichkeit geht hervor, dafs SKOBLIKOFF's Metall unrein war, wenn man seine analytischen Daten betrachtet, was die folgende Berechnung zeigen mag. SKOBLIKOFF nimmt für Iridium das Atomgewicht 1233.20 an, wobei Sauerstoff = 100; dies giebt Jr = 197.3 wenn O = 16 (BERZELIUS' Zahl). Nach den übereinstimmenden Versuchen von SEUBERT[2] und JOLY[3] ist aber jene Zahl zu grofs und mufs durch

---

[1] *Bull. Acad. Petersburg* (1853), 11, 25—32. Eine fast ganz getreue Übersetzung findet man im *Journ. pr. Chem.* (1853) 58, 31 und ein gutes Referat in *Lieb. Ann.* (1852) 84, 275.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1878) 11, 1767.

[3] *Compt. rend.* (1890) **110**, 1131.

193.1 ersetzt werden. SKOBLIKOFF hat bei 7 Salzen 13 Iridiumbestimmungen ausgeführt und im Mitttel 0.19 % zu wenig Iridium gefunden. Wenn man aber mit Hilfe richtiger Atomgewichte seine Analysen umrechnet, so findet man, dafs der Iridiumgehalt im Mittel 0.59 % niedriger ausfällt als SKOBLIKOFF berechnet hat; hätte er reines Iridium unter den Händen gehabt und wären seine Auseinandersetzungen übrigens richtig, so mufste er also im Mittel 0.59 % zu wenig Iridium gefunden haben.

Die Darstellung des Iridosaminchlorids wird von SKOBLIKOFF folgendermafsen beschrieben:[3]

„En chauffant le bichlorure d'Iridium sur un bain de sable dans une capsule de porcelaine jusqu'à ce qu'il ait perdu beaucoup de son chlore, on obtient une masse résineuse d'une couleur brunâtre. Si on verse sur cette masse une dissolution de carbonate d'ammoniaque en quantité suffisante, elle se dissout presque entièrement et l'on obtient une liqueur fortement alcaline d'une couleur jaune verdâtre.

Après avoir filtré cette dissolution et neutralisé le carbonate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique étendu on voit se déposer dans la liqueur un peu acide une substance grenue et jaune, que l'on sépare de la liqueur surnageante par la filtration et le lavage à l'eau, dans laquelle elle est insoluble à froid et à chaud."

SKOBLIKOFF spricht somit nichts über die Natur der „braunen, harzigen Masse" aus. Indes ist ja das gebildete Iridosaminchlorid, $Jr(NH_3)_2Cl_2$, eine Verbindung zwischen Ammoniak und Iridiumchlorür, $JrCl_2$; vermutlich aus diesem Grunde giebt der Referent in Lieb. Annalen an, das SKOBLIKOFF durch Erhitzen das Iridiumtetrachlorid in Chlorür übergeführt habe.[1] Seitdem wird in mehrereren, gröfseren Handbüchern angegeben, dafs SKOBLIKOFF Iridiumchlorür dargestellt habe.[2] Aus obigem ist ersichtlich, dafs dies nicht ganz korrekt ist. Der Umstand, dafs eine ammoniakalische Verbindung des Iridiumchlorürs erhalten wird, ist kein Beweis, dafs auch Iridiumchlorür vorlag; es ist ja schon lange bekannt, dafs durch Ammon Iridiumtetrachlorid zu Trichlorid reduziert wird,[3] und man möchte vermuten, dafs dieses Trichlorid zu Chlorür reduziert werden könnte,

[3] *Bull. Acad. Petersburg*, l. c. S. 25. Auch *Journ. pr. Chem.* (1853) **58**, 31.

[1] *Lieb. Ann.* (1852) **84**, 275.

[2] MICHAELIS *Ausf. Lehrb. d. anorg. Chem.* (1889) **4**, 1292; GMELIN-KRAUT, *Handb. d. anorg. Chem.* (1875) **3**, 1300; FEHLING, *Neues Handwörterbuch der Chemie* (1878) **3**, 806.

[3] CLAUS, *Beiträge zur Chemie der Platinmetalle*, Seite 25. Dorpat 1854.

welch letzteres sich mit Ammoniak verbinden möchte. Indes ist die Existenz des Iridiumchlorürs, obgleich es von BERZELIUS erwähnt wird,[1] sehr zweifelhaft. Wenn es somit ungerecht ist, SKOBLIKOFF als den vermeintlichen Darsteller des Iridiumchlorürs zu citieren, so geht jedoch bei einer näheren Untersuchung hervor, dafs SKOBLIKOFF's Angaben betreffend das Verhältnis des Iridiumtetrachlorids beim Erhitzen nicht richtig sein können, wenn es vom reinen Chlorid handelt.

Um seinen Versuch nachzumachen erhitzte ich reines Iridiumtetrachlorid, das durch Auflösen des durch ameisensaures Natron gefällten Iridiums in Königswasser und wiederholtes Abdampfen der Lösung unter Zusatz von Salzsäure bereitet worden war. Auf dem Wasserbade so weit möglich abgedampft lieferte diese Lösung einen nicht ganz trockenen, sauren, braunroten Rückstand, der bei ganz gelindem Erhitzen auf dem Asbestteller trocken wurde und mutmafslich das Iridiumtetrachlorid darstellte. Das gelinde Erhitzen wurde fortgesetzt, bis der Geruch nach Chlor aufhörte; es blieb dann ein schwarzgrünes Pulver zurück, das annähernd die Zusammensetzung des Iridiumtrichlorides besafs (gefunden 63.8 %, Iridium, berechnet 64.5 %).[2] Es war ganz unlöslich in Wasser, Salzsäure und Königswasser, etwas löslich in Salmiaklösung und konzentrierter Schwefelsäure, völlig löslich in Ammon. 2.5298 g des grünen, unlöslichen Iridiumtrichlorids wurden dann im Porzellantiegel etwas stärker erhitzt, bis eine gelinde Chlorgasentwickelung wieder anfing. Nach drei Stunden hatte das Chlorid 0.2659 g oder 10.51 % an Gewicht verloren und nach wieder einer Stunde im ganzen 0.3366 g oder 13.31 %. Beim Überführen von $IrCl_3$ in $IrCl_2$ würde eine Gewichtsverminderung von 11,84 % eintreten, eine Zahl die zwischen 10,51 und 13,31 liegt. Die einzige sichtbare Veränderung des Trichlorids bestand darin, dafs es etwas dunkler geworden war, was von reduziertem Metall herrührte; übrigens verhielt sich der Rückstand wie ein Gemenge von Trichlorid und Metall. Aufs neue 2 Stunden lang erhitzt, hatte die Probe im ganzen 0.4731 g oder 18.70 % an Gewicht verloren, wobei das Aussehen kaum verändert worden war. Eine harzige, braun gefärbte Masse wird also, beim Erhitzen des reinen Iridiumtetrachlorids bis es

[1] *Lehrb. d. Chem.* (1845) (5. Aufl.) **3**, 995.

[2] Iridiumtrichlorid ist etwas flüchtig; beim Erhitzen im Tiegel entsteht auf dem Deckel ein grüner Beschlag, der beim Glühen Metall hinterliefs.

einen grofsen Teil seines Chlors verloren hat, nicht gebildet und SKOBLIKOFF's Angaben sind somit in diesem Punkte unrichtig.

Bei den Analysen hat SKOBLIKOFF die Salze durch Glühen mit Soda zersetzt und auf einmal Iridium, Ammoniak und Chlor bestimmt. Das Ammoniak ist als Platinsalmiak gewogen worden. Ohne Rücksicht auf die grofsen, praktischen Schwierigkeiten, welche entstehen müssen, wenn man gleichzeitig die drei oben genannten Stoffe bestimmen will, bleibt doch immer der folgende Einwand übrig: wird nicht ein Teil des Ammoniaks vom gleichzeitig entstandenen Iridiumoxyde zersetzt? Es verhält sich ganz sicher so, da das Iridiumoxyd beim Erhitzen leicht zerfällt. — Bei der Analyse seines ersten Salzes hat er das Iridium als „Iridiumoxydul" gewogen und erhielt dasselbe durch Glühen des Salzes mit Soda; aus den analytischen Daten geht hervor, dafs er dem Oxydul die Formel JrO zuteilt. Die Existenz einer solchen Verbindung ist aber sehr zweifelhaft und sie kann nicht zur Bestimmung des Iridiums verwendet werden.

Ammoniakalische Verbindungen des vierwertigen Iridiums stellte SKOBLIKOFF dar durch Einwirkung von Salpetersäure auf Iridosaminchlorid, $Jr(NH_3)_2Cl_2$; auf diese Art erhielt er ein Nitrat, das dem Nitrat der GROS'schen Platinbase entsprach, somit $Cl_2Jr(NH_3)_4 . 2NO_3$.[1] Wie schon CLEVE bemerkt hat,[2] ist es jedoch höchst eigentümlich, dafs auf diese Weise eine Verbindung mit 4 Molekülen Ammoniak gebildet wird. Gegen die Existenz ammoniakalischer Verbindungen mit vierwertigem Iridium spricht die seit lange bekannte, von mir oben erwähnte Thatsache, dafs Ammon das Iridiumtetrachlorid zu Trichlorid reduziert.[3]

Da also SKOBLIKOFF's Iridium nicht rein war, da seine Angaben über das Verhältnis des Iridiumchlorids fehlerhaft und seine Analysen zweifelhaft sind. so müssen seine Angaben über ammoniakalische Verbindungen des zwei- und vierwertigen Iridium unrichtig sein, und die Existenz solcher Verbindungen bleibt noch unerwiesen. Bei meinen vielfältig variirten Versuchen, wobei ich Ammon auf verschiedene Chlorverbindungen des Iridiums einwirken liefs, erhielt ich immer nur ammoniakalische Verbindungen des dreiwertigen Iridiums.

[1] *Journ. pr. Chem.* (1853) 58, 32.
[2] *Acta schwed. Akad. Wiss.* (1872) 10, 88.
[3] CLAUS, *Beiträge etc.* S. 25.

Ein paar Jahre nach SKOBLIKOFF publizierte CLAUS[1] seine Untersuchungen über eine Iridiumbase, welcher er die Formel $Jr(NH_3)_5(OH)_3$ erteilte. Auf ein Doppelsalz zwischen Iridiumtrichlorid und Salmiak liefs er Ammon längere Zeit in gelinder Wärme einwirken, nach Abdampfen und Übersättigen mit Salzsäure erhielt er ein hellfleischfarbiges, krystallinisches Pulver, welches das Chlorid der Base darstellte. Durch mehrtägiges Digerieren mit Silberoxyd und Wasser in der Wärme wurde hieraus das Hydrat gewonnen und durch Übersättigen desselben mit verschiedenen Säuren stellte CLAUS vier Salze dar, denen er die folgenden Formeln erteilte:

Karbonat $\{Jr(NH_3)_5\}_2.3CO_3 + 3H_2O$
Nitrat $Jr(NH_3)_5.3NO_3$
Sulfat $\{Jr(NH_3)_5\}_2.3SO_4$
Chlorid $Jr(NH_3)_5Cl_3$.

Die drei erstgenannten wurden analysiert. Von CLAUS' Untersuchung wird in der Folge mehrmals die Rede sein.

Es bleibt noch zu erwähnen übrig, dafs BIRNBAUM ein ammoniakalisches Iridiumsulfit von sehr eigentümlicher Zusammensetzung beschreibt[2] und dafs GIBBS und GENTH angeben, dafs Iridium eine dem Xanthokobalt entsprechende Base liefere, ohne jedoch später weiteres über diesen Gegenstand mitzuteilen.[3]

Aus der obenstehenden historischen Darstellung geht hervor, dafs die Iridiumammoniakverbindungen bisher wenig untersucht worden sind und die Ursache findet man wohl teils in der Seltenheit des Materials, teils und hauptsächlich in der Schwierigkeit, reines Metall zu erhalten. Durch die Untersuchungen BUNSEN'S, SCHNEIDER'S, SAINTE-CLAIRE DEVILLE'S und STAS', auf die ich zurückkommen werde, kann die Frage nach der Darstellung reinen Iridiums als erledigt betrachtet werden und es mag die Zeit gekommen sein, unsere Kenntnisse betreffend das Iridium zu revidieren und zu erweitern. Auf Veranlassung des Herrn Professor CLEVE habe ich die vorliegende Untersuchung der Iridiumammoniakverbindungen unternommen. Ein besonderes Interesse möchte eine solche Untersuchung gewinnen, seitdem JÖRGENSEN seine aufserordentlich umfassenden und tiefgehenden Untersuchungen über ammoniakalische Metallverbindungen auch auf das Rhodium ausgedehnt hat und dabei fand, dafs die ammonia-

---

[1] *Beiträge etc.* S. 90—92; vorl. Mitt., *Journ. pr. Chem.* (1854) **63**, 108.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1879) **12**, 1544.
[3] *Amer. Journ.* [*Sill.*] (1858) [2] 25, 248.

kalischen Verbindungen dieses Metalles denen des dreiwertigen Kobalts und Chroms entsprechen; es war hiernach zu erwarten, dafs Iridium als das vierte im Gliede der dreiwertigen Metalle, welche ammoniakalische Verbindungen liefern, eintreten würde und sich ziemlich getreu an seinen nächsten Verwandten im natürlichen Systeme, das Rhodium, anschliefsen — eine Vermutung, die sich in allem wesentlichen bewährt hat.

Es sei mir gestattet, auch hier meine tiefe Dankbarkeit verschiedenen Personen auszudrücken, welche die vorliegende Arbeit unterstützt haben. Herr Prof. Cleve, der, wie oben erwähnt, den Anlafs zu der Arbeit gegeben hat, hat mir auch während des Fortganges derselben mehrfach mit Rat beigestanden. Herr Prof. Nilson hat mir ein reines Iridiumpräparat zur Verfügung gestellt. Die Herren Prof. Brögger und Assistent C. Morton haben den gröfseren Teil der Krystallmessungen ausgeführt und endlich hat mir Herr Laborator K. Ångström gestattet, das molekulare Leitvermögen einiger Salze in dem physikalischen Institut der Universität Upsala zu bestimmen.

C. Das Material.

Zur Darstellung der ammoniakalischen Verbindungen habe ich drei verschiedene Iridiumpräparate verwendet. Von Herrn Prof. L. F. Nilson wurden mir 70 g völlig reines Kaliumiridiumchlorid zur Verfügung gestellt, welches Salz in Heidelberg unter Bunsen's Leitung bereitet worden war. 270 g Osmiumiridium wurden von Herrn Prof. Cleve gütigst herbeigeschafft und von mir bearbeitet. Ich folgte dabei im wesentlichen der von Bunsen[1] und Schneider[2] angegebenen Methode. Als ich meine Untersuchung anfing, war mir die äufserst genaue Methode zur Darstellung reinen Iridiums nicht bekannt, welche, auf Grundlage der Untersuchungen Sainte-Claire Deville's und Debray's, von Broch, Sainte-Claire Deville und Stas' publiziert worden ist.[3] Indes mag auch die Bunsen-Schneider'sche Methode als zuverlässig betrachtet werden, da sich Seubert derselben bei seiner Bestimmung des Atomgewichtes des Iridiums bedient hat;[4] übrigens mögen auch die ammoniakalischen

[1] *Lieb. Ann.* (1868) **146**, 264.

[2] *Lieb. Ann.* (Supplementband. 1867) 5, 261.

[3] *Comité international des poids et mesures, Procès-verbaux des séances de 1878. Annexe No. II. Des types en platine, en iridium et en platine iridié à différents titres.* S. 149–169.

[4] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1878) **11**, 1767.

Verbindungen zum Isolieren des Iridiums geeignet sein. Ein ähnliches Verfahren ist schon beim Isolieren des Kobalts und des Rhodiums benutzt worden.[1]

Der Weg, den ich beim Aufarbeiten des Osmiumiridium befolgte, war kurz dieser. Das Osmiumiridium wurde mit Zink geschmolzen, zerkleinert, in Sauerstoff geglüht, durch Wasserstoff reduziert, mit Salzsäure und darauf mit verdünntem Königswasser behandelt. Das Unlösliche wurde mit Kochsalz im Chlorstrom aufgeschlossen und dann mit Wasser ausgelaugt. Die Wasserlösung wurde mit Chlor gesättigt und durch überschüssiges Chlorkalium gefällt. Das ausgeschiedene Kaliumiridiumchlorid wurde in Wasser gelöst und durch Wasserstoff in dem von BUNSEN[2] angegebenen Apparate reduziert; nach BUNSEN's Vorschrift wurde Wasserstoff zugeleitet bis die rotbraune Farbe der Lösung in olivengrün übergegangen war. Die hierbei ausgeschiedenen, fremden Platinmetalle wurden abfiltriert und die Lösung zur Entfernung der Salzsäure abgedampft.

Um aus dieser Lösung das Iridium auszufällen, soll man, nach SCHNEIDER[3] das Reduzieren durch Wasserstoff fortsetzen, bis die Lösung entfärbt wird. Da aber diese Reduktion sehr langsam verläuft und BUNSEN's Apparat etwas unbequem und nicht ganz gefahrlos ist, so benutzte ich Natriumformiat zum Abscheiden des Metalls. Die konzentrierte Iridiumlösung wird in einer Schale mit einer überschüssigen Menge in Wasser gelösten Natriumformiats gekocht; eine lebhafte Kohlensäureentwickelung tritt ein, und das Iridium wird als feines, schwarzes Pulver ausgefällt. Das Kochen wird fortgesetzt, bis die Farbe der Lösung nicht heller wird; die Gasentwickelung hört nicht auf, denn das ausgeschiedene Metall zersetzt Ameisensäure katalytisch. Das auf diese Art gewonnene Iridium wird zum grofsen Teil in Königswasser gelöst; beim Erhitzen verpufft es schwach unter Erglühen und geht dabei in eine graue, in Königswasser unlösliche Modifikation über.

Gegenwärtig kann man in dem Handel reines Iridium bekommen. Von JOHNSON, MATTHEY & Co. in London habe ich 50 g Iridium bekommen, welches nach Angabe der Fabrikanten nur etwa 0.1 % Verunreinigungen enthält. Es scheint nach einer Methode bereitet

[1] Vergl. MYLIUS und FOERSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1892) **25**, 671. Rhodiumpentaminchlorid ist aufserdem von JÖRGENSEN — *Journ. pr. Chem.* (1883) [2] **27**, 486 — und SEUBERT und KOBBÉ — *Lieb. Ann.* (1890) **260**, 314 — bei Atomgewichtsbestimmungen des Rhodiums verwendet werden.

[2] l. c. [3] l. c.

worden zu sein, die mit der Methode SAINTE-CLAIRE DEVILLES und STAS' nahe übereinstimmt.[1] Das Metall bestand aus einem sehr zarten, grauen Pulver in dem ich mittels der gewöhnlichen Reaktionen keines der anderen Platinmetalle nachweisen konnte.[2] Dagegen fand ich eine Spur Eisen.

Um das Iridium in gelöster Form zu erhalten, schliefst man nach WÖHLER das Metall mit Kochsalz oder Chlorkalium im Chlorstrom auf. Man gewinnt auf diese Art Natrium- oder Kaliumiridiumchlorid; ich wünschte indes eine Lösung des reinen Iridiumchlorides zu erhalten, damit die Trennung der verschiedenen ammoniakalischen Verbindungen nicht durch die Anwesenheit fremder Salze erschwert würde. Es giebt zu diesem Ziele zwei Wege.

Einerseits kann man durch Ameisensäure oder Wasserstoff gefälltes Iridium in starkem Königswasser lösen. Die Methode hat den Nachteil, dafs immer ein ziemlich grofser Teil des Metalles ungelöst zurückbleibt.

Andererseits kann man das Metall mit Chlorbaryum aufschliefsen und dann das Baryum durch Schwefelsäure entfernen. Diese etwas beschwerliche aber sicher zum Ziele führende Methode ist von BUNSEN[3] angegeben. Ich werde kurz beschreiben, auf welche Art ich dieselbe modifiziert habe.

In einer Operation werden 25 g Metall aufgeschlossen; die verwendete Menge wird genau gewogen. Von wasserfreiem, höchst fein pulverisiertem Chlorbaryum werden etwa 100 g genau abgewogen. Dann wird das Metall und das Chlorbaryum in Anteilen sehr innig zusammengerieben, worauf das Gemisch in ein geräumiges Verbrennungsrohr zwischen zwei Asbestpfropfen eingeführt wird. Es soll ein weiter Luftkanal gelassen werden, denn das Gemenge schwillt etwas während der Aufschliefsung an. Das Rohr wird in einen Verbrennungsofen gelegt und Chlorgas eingeleitet. Das Gas wird mit Wasser gewaschen; wenn es das Rohr passiert hat, streicht es noch durch eine Waschflasche. Durch diese Anordnung kann man beobachten, ob Gas absorbiert wird oder nicht. Nachdem die Luft ausgetrieben, wird das Rohr erhitzt und zwar so, dafs die eiserne Schiene des Ofens ziemlich stark rot glüht; das Chlor wird anfangs kräftig absorbiert, was daraus ersichtlich ist, dafs weit weniger Gas durch die

[1] *Chem. News* (1879) **39**, 175.
[2] Vgl. MICHAELIS *Handb. der anorg. Chemie*, 5. Aufl. **4**, 1288.
[3] *Lieb. Ann.* (1868) **46**, 277.

nachstehende als durch die vorstehende Waschflasche passiert. Nach 5—6 Stunden bemerkt man keine Absorption mehr. Der Gasstrom wird dann unterbrochen. Ein wenig Eisenchlorid ist in den kälteren Teil des Rohres sublimiert worden. Das Gemisch ist etwas gesintert aber nicht geschmolzen.

Nach dem Abkühlen wird der Rohrinhalt in Wasser eingetragen, wobei viel Wärme entwickelt wird. Man erhält zuerst eine dunkelgrüne Lösung, die, nachdem alles gelöst, braungrün wird und beim Einleiten von Schwefelwasserstoff kaum die Farbe ändert. Es geht hieraus hervor, dafs fast ausschliefslich Trichloriddoppelsalz entstanden ist, was für meinen Zweck ein entschiedener Vorteil ist. Bei der von Bunsen vorgeschriebenen, niedrigeren Temperatur wird hauptsächlich Tetrachloriddoppelsalz gebildet.

Das in Wasser Ungelöste wird ausgewaschen, in Kohlensäure und Wasserstoff geglüht und genau gewogen. Zieht man dessen Gewicht von dem des in Arbeit genommenen Metalles ab, so erfährt man die Menge des gelösten Metalles. 90—95 $^0/_0$ werden aufgeschlossen.

Um das Chlorbaryum zu entfernen, wird die Lösung am besten durch Einblasen von Dampf erhitzt und dann mit einer berechneten Menge kochender, verdünnter Schwefelsäure gefällt. Das ausgeschiedene, krystallinische Baryumsulfat wird mit kochendem Wasser dekantiert, bis dieses farblos abläuft. Nach Abdampfen der Lösung und des Waschwassers kann man durch Zusatz von ein wenig Schwefelsäure oder Chlorbaryum, nach Bedarf, die letzte Spur fremder Stoffe aus der Chloridlösung entfernen. Darauf wird dieselbe auf gewünschte Konzentration gebracht; ich habe 1 g Iridium auf 10 ccm Lösung gebracht.

Dafs die von mir dargestellten Verbindungen thatsächlich rein gewesen sind und keine anderen Platinmetalle enthalten haben, geht aus mehreren Umständen hervor. Erstens habe ich das bei den Analysen erhaltene Iridium geprüft und darin keine fremden Metalle gefunden. Ferner ist die Übereinstimmung zwischen den gefundenen und den aus Seubert's oder Joly's Atomgewichten berechneten Iridiumgehalten eine sehr gute, wie es sein soll, wenn das Metall rein ist. Die Methode der Analyse ist nämlich sehr scharf. Der mittlere Fehler bei 20 Analysen beträgt nur —0.02 $^0/_0$. Endlich zeigen die Verbindungen die Eigenschaften, welche den chemisch reinen Körpern im allgemeinen zukommen und keine Zeichen eines fremden, beigemischten Metalles sind wahrgenommen worden.

D. Methoden der Analyse.

Bestimmung des Iridiums. Die ammoniakalischen Verbindungen werden beim Glühen zersetzt und das Metall hinterlassen; doch kann man nicht den Iridiumgehalt einfach durch Wägen des Rückstandes beim Glühen an der Luft bestimmen, weil das fein zerteilte Metall beim Erhitzen oxydiert wird. Man mufs vielmehr die Salze in einem indifferenten Gase, z. B. Kohlensäure, erhitzen. Die Erfahrung hat jedoch gelehrt, dafs es das sicherste ist, auch Wasserstoff über die erhitzte Substanz zu leiten, weil sonst bei ungenügend starkem Glühen ein wenig Halogen oder Sauerstoff leicht zurückbleibt. Das hinterlassene Metall kann man aus zwei Gründen nicht im Wasserstoff erkalten lassen. Erstens würde das fein zerteilte Metall den Wasserstoff entzünden, wenn die Luft zugelassen würde; zweitens ist es wahrscheinlich, dafs fein zerteiltes Iridium bei niederer Temperatur Wasserstoff absorbiert.

Ich bin aus den eben angeführten Gründen bei den Iridiumbestimmungen folgendermafsen verfahren. Das abgewogene Salz wird in einem Platinschiffchen in einem Glasrohre geglüht. Das eine Ende des Rohres ist ausgezogen; in dem anderen steckt ein mit einem T-Rohr versehener Kautschukpfropfen. Die Zweige des T-Rohres werden mit einem Kohlensäure- und einem Wasserstoffapparate verbunden, die trockene Gase liefern. Zuerst wird die Luft durch Kohlensäure ausgetrieben, dann vorsichtig zum Rotglühen erhitzt; wenn die Zersetzung vollständig ist, wird statt Kohlensäure während einiger Zeit Wasserstoff über den rotglühenden Rückstand geleitet. Dann wird der Wasserstoff durch Kohlensäure wieder verdrängt, darauf das Schiffchen im Kohlensäurestrome bis auf 60—70° erkalten gelassen, endlich herausgenommen und in den Exsiccator gesetzt. Wird der Versuch wiederholt, so zeigt sich das Gewicht in der Regel völlig konstant.

Bei diesen Analysen wird das Iridium oft in krystallinischer Form erhalten. Unter dem Mikroskope zeigt sich jedoch, dafs nur Pseudomorphosen nach den analysierten Salzen entstehen. So wurde das Metall bei der Analyse des Pentaminchlorochlorids in der Form dicker Prismen und Oktaeder, beim Glühen des Pentaminchlorodithionates dagegen als lange, dünne Prismen erhalten — in beiden Fällen mit dem Aussehen des analysierten Salzes übereinstimmend.

Das Iridium kann auch gleichzeitig wie Chlor, Brom und Jod bestimmt werden. Die Pentamin- und Tetraminverbindungen, bei welchen nicht alles Halogen durch Silbernitrat gefällt wird,

werden im Platintiegel mit reiner Soda geglüht (unter Zusatz von etwas Kalk, falls ein Jodid vorliegt);[1] hierbei wird das Iridium als ein tief indigoblaues Oxyd abgeschieden, das ein äufserst zartes Pulver ist. Wenn der geschmolzene Inhalt des Tiegels in verdünnter, kalter Salpetersäure gelöst wird, bleibt das Oxyd ungelöst zurück und wird abfiltriert. Beim Waschen hat es grofse Neigung durch das Filtrum zu gehen, was durch Zusatz von etwas Salpetersäure zum Waschwasser vermieden wird.[2] Nach dem Auswaschen und Trocknen bei 90—100° soll das Oxyd geglüht werden; es mufs in demselben Tiegel wie die Aufschliefsung geschehen, weil immer ein wenig Oxyd an dem Boden und den Wänden des Tiegels so fest anhaftet, dafs es nicht durch Spülen entfernt werden kann. Auch ist zu berücksichtigen, dafs das Oxyd beim Erhitzen mit dem Filter recht heftig verpufft, wodurch Verluste leicht herbeigeführt werden. Um Verluste zu vermeiden, trennt man den Niederschlag so weit möglich vom Filter und glüht letzteres für sich. Hierbei wird der Deckel des Tiegels aufgesetzt, bis die Verpuffung stattgefunden hat; die Verpuffung kann nicht vermieden werden, da stets ein wenig Oxyd am Filter haftet. Dann wird in Kohlensäure und Wasserstoff geglüht.

Im salpetersauren Filtrat vom Iridiumoxyde werden Chlor, Brom und Jod auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Bei den Aquopentamin- und Hexaminverbindungen kann man alles Halogen durch Silbernitrat aus ihren Lösungen fällen. Titration ist in der Regel unzulässig wegen der Unlöslichkeit der Chromate.

Der Stickstoff wurde nach Dumas bestimmt.

Das Wasser ist immer durch den Gewichtsverlust im Exsiccator oder bei 100—110° bestimmt worden. Einige der Verbindungen geben das Wasser vollständig erst bei noch höherer Temperatur ab.

Die Atomgewichte sind dem „Report of Comittee on Atomic Weights“ von F. W. Clarke[3] entnommen.

[1] Die bequeme Methode Jörgensen's, die Pentaminverbindungen durch Erwärmen mit Natronlauge in Aquopentaminverbindungen zu überführen, bei welchen alles Halogen durch Silbernitrat gefällt wird, ist beim Iridium nicht anwendbar, weil dessen Pentaminsalze nur schwierig in Aquopentaminsalze überführt werden können.

[2] Das Oxyd kann nicht vor dem Ansäuern mit Salpetersäure klar abfiltriert werden.

[3] *Journ. Amer. Chem. Soc.*, März 1894.

II. Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlorverbindungen des Iridiums.

Bevor ich im einzelnen darstelle, wie man die verschiedenen ammoniakalischen Chloride des Iridiums in reinem Zustande gewinnt, werde ich hier eine Übersicht geben über die Einwirkung des Ammoniaks auf die Chloride des Iridiums und deren Doppelsalze.

Claus liefs, wie schon bemerkt (oben Seite 327), Ammon bei einer etwas erhöhten Temperatur auf ein Doppelsalz von Salmiak und Iridiumtrichlorid einwirken, erzielte aber dabei eine schlechte Ausbeute.

Um die ammoniakalischen Rhodiumverbindungen zu erhalten, versetzte Jörgensen eine Lösung des Rhodiumchlorids, $RhCl_3$, mit viel Ammon und dampfte das ganze auf dem Wasserbade ein, wobei Rhodiumpentaminchlorid, $Rh(NH_3)_5Cl_3$, erhalten wurde.[1]

Bei meinen Versuchen habe ich festes in Wasser unlösliches Iridiumtrichlorid verwendet, ferner Lösungen des Tri- und Tetrachlorids und deren Doppelsalze mit Chlorkalium, $K_3JrCl_6 + 3H_2O$ und K_2JrCl_6. Das angewendete Ammon war gewöhnlich 25%ig, bei einigen Versuchen auch schwächer. Ich liefs das Ammon in offenen Schalen, in mit Rückflufskühler versehenen Kolben, in Druckflaschen und in zugeschmolzenen Röhren einwirken; die Reaktion liefs ich bei Zimmertemperatur, bei Kochtemperatur und im siedenden Wasserbade stattfinden. Die Mengenverhältnisse des Ammons und des Iridiums sind vielfach varriiert worden.

Bei der fraglichen Reaktion tritt ein Farbenspiel auf, das den Namen des Metalls gut rechtfertigt. Die zahlreichsten Farbenwechsel erscheinen, wenn Ammon auf das Tetrachlorid oder dessen Doppelsalze in offenen Gefäfsen einwirkt. Die Tetrachloridlösung hat, wie schon öfters erwähnt, eine sehr intensive rotbraune Farbe; bei Zusatz des Ammons geht diese in tiefgrün über und gleichzeitig entweicht Stickstoff, was von der stattfindenden Reduktion herrührt. Nach kurzem Erhitzen wird die Lösung purpurbraun und dann tiefblau, was von einer Sauerstoffabsorption der alkalischen Lösung herrührt.[2] Bei fortdauerndem Erhitzen nimmt die Lösung eine vorübergehende Chokoladefarbe an und wird dann sherrybraun;

[1] *Journ. pr. Chemie* (1883) [2] 27, 437.
[2] Claus, Beiträge etc. S. 25.

die letztgenannte Farbe wird nicht mehr geändert, auch nicht nach Übersättigen mit Salzsäure.

Findet die Reaktion im geschlossenen Gefäfse oder in einem mit Rückflufskühler versehenen Kolben statt (wobei der Luftzutritt verhindert wird), so bleibt die tiefblaue Farbe aus, welche, wie eben bemerkt, in einer Sauerstoffabsorption aus der Luft ihre Ursache hat; die Farbe geht von tiefgrün durch purpurbraun in sherrybraun über. Geht man aber anfangs von einer Verbindung des dreiwertigen Iridiums aus und läfst die Reaktion im geschlossenen Gefäfse vor sich gehen, dann bleibt natürlich auch der erste Farbenwechsel von rotbraun tiefgrün aus und man beobachtet keine andere Veränderung, als dafs die ursprüngliche tiefgrüne Farbe in die sherrybraune übergeht.

Es ist vorteilhafter reine Chloride als deren Doppelsalze zu verwenden, weil man auf diese Art die Beimischung der Alkalichloride vermeidet. Ebenso ist es besser das Trichlorid als das Tetrachlorid zu verwenden, weil man dann dem bei der Reduktion gebildeten Salmiak entgeht; doch ist dies kaum von Belang, da ja bei Zusatz von Ammon immer Salmiak entsteht zu den immer etwas sauren Lösungen der Chloride. Es wird dies bei Anwendung des in Wasser unlöslichen bei Erhitzen in Ammon löslichen Trichlorids vermieden; die Reaktion verläuft aber hierbei so träge, dafs dieser Körper hierdurch ausgeschlossen wird. Das beste ist, eine möglichst wenig saure Lösung des Trichlorids zu gebrauchen, die 1 g Metall auf 10 ccm hält.

Die Einwirkung des Ammons bei gewöhnlicher Temperatur gab ein sehr unbefriedigendes Resultat und wurde deshalb verlassen.

Erhitzt man dagegen am Rückflufskühler zum Kochen, so werden weit gröfsere Mengen der ammoniakalischen Verbindungen gebildet. Während des Kochens fällt gewöhnlich eine geringe Quantität eines feinen grauen Pulvers aus, das nach der Formel $Jr(NH_3)_3Cl_3$ zusammengesetzt ist und somit isomer oder identisch mit einem Chlorid, das unten näher beschrieben wird. Es war sicherlich dieser Körper, welchen Berzelius beobachtete (vergleiche oben Seite 322). Bei langem Kochen in offenem Kolben (schnell beim Erhitzen in geschlossenem Gefäfse) fällt daneben braunes, flockiges Iridiumoxydhydrat aus. Der Niederschlag ist immer gering und nach Trocknen und Glühen in Wasserstoff und Kohlensäure liefert er eine nur unbedeutende Quantität Iridium. Durch heifse Salzsäure, womit er eine braune Lösung mit grüner Fluoreszenz giebt, kann er von

dem gleichzeitig ausgeschiedenen, ammoniakalischen Chloride leicht getrennt werden.

Wenn die gröfste Menge des Ammoniaks durch das Kochen verjagt worden ist, wird die braune Lösung mit Salzsäure übersättigt, wobei die Farbe unverändert bleibt. Das ganze wird zur Trockne abgedampft, wobei man einen lederfarbigen, körnigen Rückstand erhielt. Durch Auskochen desselben mit Wasser und vielfältigem Umkrystallisieren des dabei Gelösten findet man, dafs der Rückstand aus verschiedenen Körpern besteht.

1. Ein auch in kochendem Wasser sehr schwerlöslicher, lederfarbiger oder grauer, gewöhnlich pulveriger Körper, der unter dem Mikroskope und zuweilen auch dem blofsem Auge krystallinisch erscheint. Dieser Körper entsteht in reichlicher Menge, ist leicht isolierbar und fällt sofort in die Augen, er spielt mit einem Worte die Rolle des MAGNUS'schen Salzes, wenn es sich um die Darstellung ammoniakalischer Verbindungen des Platins handelt. Es erinnert an das Salz von MAGNUS auch dadurch, dafs es aus einem oder mehreren Doppelsalzen besteht und zwar zwischen Iridiumchlorid und ammoniakalischen Chloriden. Seine empirische Formel ist $Jr(NH_3)_3Cl_3$.

2. Ein in roten Oktaedern krystallisierendes Chlorid, das in kaltem Wasser schwer, in warmem leichter löslich ist und Pentaminchlorochlorid ausmacht mit der Formel $Jr(NH_3)_5Cl_3$.

3. Ein auch in kaltem Wasser leichtlösliches Chlorid, das in hellgelben Prismen krystallisiert und nach der Formel $Jr(NH_3)_4Cl_3 + H_2O$ zusammengesetzt ist, also eine Tetraminverbindung ausmacht.

4. Die ammoniakalische Lösung enthält, bevor zur Trockne verdampft, aufserdem Aquopentaminchlorid, $Jr(NH_3)_5OH_2Cl_3$. Es geht dies daraus hervor, dafs sie mit Natriumpyrophosphat und Ferricyankalium Niederschläge giebt, welche für die Aquopentaminverbindungen kennzeichnend sind. Einige Zeit auf dem Wasserbade getrocknet verliert das Aquopentaminchlorid Wasser und geht dabei in Pentaminchlorid über. Die Lösung des getrockneten Rückstandes wird nicht durch die soeben genannten Reagenzien gefällt, woraus hervorgeht, dafs Hexaminchlorid in der ammoniakalischen Lösung nicht vorhanden ist.

Wie schon erwähnt, entsteht das lederfarbige Chlorid in reichlicher Menge beim Erhitzen mit Ammon in offenem Gefäfse; es ist dies aber kein Vorteil, denn aus diesem schwerlöslichen Doppelsalze können andere Verbindungen nur mit grofser Schwierigkeit erhalten

werden. Ich liefs daher das Ammoniak in verschlossenem Gefäfse einwirken, das in ein kochendes Wasserbad gesetzt wurde, und erzielte somit eine weit gröfsere Ausbeute der übrigen Chloride, während nur eine kleine Menge des Doppelsalzes entstand. Man kann hierbei zugeschmolzene Glasröhren benutzen, um aber die Gefahr des Zerspringens zu vermeiden, tauschte man sie sehr vorteilhaft gegen eine LINTNER'sche Druckflasche aus. Ich bediente mich einer solchen von 400 ccm Inhalt; zwischen die Glasplatte und den abgeschliffenen Hals der Flasche wurde ein Stückchen Kautschuktuch gelegt, wonach die Platte mittels der Stahlfeder recht fest zugedrückt wurde. Ein völliger Verschlufs wurde beim Erhitzen nicht erreicht, aber ein bedeutender Druck wurde ausgeübt und das Resultat war ganz befriedigend.

Die mit Ammon erhitzten Lösungen zeigen, wie schon erwähnt, eine sherrybraune Farbe. Diese stammt von Iridiumtrichlorid, das sich der Einwirkung des Ammoniaks entzogen hat; die Farbe ist ganz die der verdünnten Iridiumtrichloridlösungen, während die Lösungen der entstanden ammoniakalischen Verbindungen in reinem Zustande so gut wie farblos sind.

Durch die Anwesenheit unangegriffenen Iridiumtrichlorids erklärt sich eine eigentümliche Thatsache, welche ich hier erwähnen werde. Es ist schon bemerkt worden, dafs das lederfarbige Doppelsalz ungelöst zurückbleibt, wenn das Salzgemenge mit Wasser ausgekocht wird. Indes scheidet sich auch aus der Wasserlösung eine reichliche Menge desselben Salzes ab, was einfach davon abzuhängen scheint, dafs das Salz in warmem Wasser etwas löslich sei. Man bemerkt doch bald, dafs hier nicht von einem einfachen Lösen und Auskrystallisieren die Rede ist, denn diese Verbindung, die so schwer in Lösung gebracht wird, scheidet sich doch nur äufserst träge wieder aus; sie begleitet hartnäckig die zwei übrigen Chloride, Pentamin- und Tetraminchlorid, und es ist viel schwieriger, diese vom „unlöslichen" lederfarbigen Chloride zu befreien als sie voneinander zu trennen. Bei einem Versuche, das schwerlösliche Chlorid umzukrystallisieren, erforderten 2.5 g Salz 750 ccm kochenden Wassers zur Lösung; nach der darauf folgenden Konzentration der Lösung bis auf $^1/_{10}$ des anfänglichen Volums und Erhalten fiel nur 0.2 g Salz wieder heraus.

Diese Ergebnisse werden dadurch erklärt, dafs die fragliche Verbindung, die unzersetzt nur sehr schwer löslich ist, bei andauerndem Kochen mit Wasser in ihre Bestandteile, Iridiumtri-

chlorid und Iridiumpentamin- oder Iridiumtetraminchlorid gespalten wird. Diese Körper, wenn einmal getrennt, verbinden sich aber nur träge und nicht vollständig, wenn nicht zur Trockne verdampft wird, wie man findet, wenn man die fraglichen Doppelsalze aus ihren Komponenten herzustellen sucht.

Bei dieser Lage der Sache kann man nur schwierig die Körper durch bloſses Krystallisieren aus Wasser trennen. Zu dem Zwecke bediene ich mich einer Eigenschaft des lederfarbigen, unlöslichen Chlorids, wodurch dieses noch mehr an das Magnus'sche Chlorid erinnert, nämlich seiner Unlöslichkeit in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Ich werde unten hierauf zurückkommen.

Betreffs der Ausbeuten der verschiedenen Chloride ist schon bemerkt worden, daſs, wenn die Reaktion in nicht geschlossenem Kolben stattfindet, hauptsächlich unlösliche Doppelsalze erhalten werden (bis zu 48 % des angewendeten Metalles wurde in solche übergeführt), weshalb dieses Verfahren verlassen wurde. Bei Benutzung einer Lintner'schen Druckflasche wirkt das Ammon zwar nicht ganz so vollständig wie in zugeschmolzenen Röhren, die geringere Ausbeute wird aber durch die verminderte Gefahr und die verminderte Arbeit mehr als aufgewogen.

Das Hauptprodukt ist Pentaminchlorochlorid und bei Gegenwart von viel Ammoniak und bei andauerndem Erhitzen erhält man 75 % des Metalles in Gestalt dieses Körpers.

Das leichtlösliche Tetraminchlorid tritt nur als Nebenprodukt auf. Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, bin ich bemüht, die Einwirkung des Ammoniaks auf verschiedene Weise zu mäſsigen, so durch Verringerung der Ammoniakmenge, durch nur kurzes Erhitzen, durch Einwirken bei gewöhnlicher Temperatur — aber das einzige Resultat war, daſs die Ausbeute überhaupt vermindert wurde, ohne daſs eine Zunahme in der Menge des Tetrachlorides konstatiert werden konnte.

Der Abscheidung des Iridiumoxydhydrates suchte ich durch Zusatz von Salmiak vorzubeugen, aber ohne Erfolg. Da nur eine kleine Menge des Hydrates ausfällt, ist dieser Umstand in der That ohne Belang.

Nachdem ich nun die Ergebnisse mitgeteilt habe, welche von mir betreffs den Verlauf der Einwirkung des Ammoniaks auf die Chlorverbindungen des Iridiums erforscht sind, werde ich schlieſslich das Verfahren genau angeben, welches ich als das vorteihafteste gefunden habe, sowie die Ausbeuten, die ich dabei erzielt habe.

50 ccm Lösung des Iridiumtrichlorids, welche 5 g des Metalles enthalten, werden in einer LINTNER'schen Druckflasche mit 150 ccm 25 $^0/_0$igen Ammons vermischt. Die Flasche, die 400 ccm fassen soll, wird in ein Wasserbad mit konstantem Niveau gesetzt; dann wird zum Kochen des Wassers erhitzt und das Kochen 10 Stunden fortgesetzt. Nach Abkühlung wird der Inhalt der Flasche folgendermafsen bearbeitet.[1]

1. Das Iridiumoxydhydrat wird abfiltriert und ausgewaschen. Es enthält im Mittel 0.11 g Metall. Ist es mit etwas unlöslichem Doppelsalz vermischt, kann man die beiden Körper durch Salzsäure trennen (vergl. oben S. 336).

2. Das ammoniakalische Filtrat wird auf dem Wasserbade abgedampft, bis der Geruch nach Ammon ganz verschwunden ist und etwas Salzsäure wird zugefügt, um aus dem Glase stammende Kieselsäure abzuscheiden; darauf wird auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und ein paar Stunden lang getrocknet. Hierbei wird alles Aquopentaminchlorid in Pentaminchlorochlorid überführt.

3. Das trockene Salzgemisch wird mit kaltem Wasser ausgelaugt, bis aller Salmiak und alles Tetraminchlorid gelöst wird; zu diesem Zwecke wird fünf- bis sechsmal so viel Wasser genommen, als das Salzgemisch wiegt. Die beiden im kalten Wasser gelösten Körper werden später durch eine systematische Krystallisation aus Wasser getrennt.

4. Der in kaltem Wasser unlösliche Hauptteil wird wiederum auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und dann mit kalter, konz. Schwefelsäure behandelt. Chlorwasserstoff entweicht in Strömen und das Pentaminchlorochlorid wird in Chlorosulfat überführt, während die Doppelsalze ungelöst zurückbleiben. Man fügt Schwefelsäure hinzu bis die Gasentwickelung aufhört und dann fast ebenso viel. Darauf wird mit kaltem Wasser verdünnt; von diesem wird so viel zugesetzt, dafs das zuerst ausgeschiedene saure Chlorosulfat sich wieder auflöst. Dann wird filtriert und die ungelösten Doppelsalze werden mit kaltem Wasser ausgewaschen. Sie wiegen im Mittel 1.0 g.

5. Das schwefelsaure Filtrat wird in der Kälte mit seinem gleichen Volum rauchender Salzsäure versetzt; es entsteht ein krystallinischer, gelbbrauner Niederschlag des Pentaminchlorochlorids,

---

[1] Es ist selbstredend angemessen, auf einmal die aus mehreren Flaschen stammenden Lösungen zu bearbeiten.

welcher nach einiger Zeit abfiltriert, mit kalter, verdünnter Salzsäure und dann mit Alkohol gewaschen wird. Gewicht im Mittel 7.4 g.

Ich gewann somit aus 5 g Iridium:

Hydrat	? g,	entsprechend	0.11 g Ir	oder	2.2 %
Unlösliche Chloride	1.0 g	„	0.55 g	„	11.0 %
Pentaminchlorochlorid	7.4 g	„	3.7 g	„	74.0 %
Tetraminchlorid, unangegriffenes Iridiumtrichlorid, Verlust . .	? g	„	0.64 g	„	12.8 %
		Summa	5.00 g		100.0 %.

III. Pentaminverbindungen.

$Jr(NH_3)_5YX_2$

A. Pentaminchloroverbindungen, $Jr(NH_3)_5ClX_2$.

Iridiumpentaminchlorochlorid, $Jr(NH_3)_5ClCl_2$.

Über die Gewinnung dieses Körpers siehe oben Seite 336—340.

Das durch Einwirkung des Ammons auf Iridiumtrichlorid erhaltene und durch Salzsäure gefällte Salz bildet ein braungelbes oder braunrotes Krystallpulver, das sich in Wasser mit roter Farbe auflöst und aus der Lösung als tiefrote Oktaëder auskrystallisiert, die beim Umkrystallisieren ihre Farbe nicht ändern. Die Zusammensetzung entspricht völlig der obigen Formel, jene roten Krystalle sind aber jedoch nicht ganz rein. Die rote Farbe rührt von einer Spur Iridiumtrichlorid her, wie dies später nachgewiesen werden soll. In reinem Zustande, wo das Salz schwach gelblich ist, erhält man es auf folgende Art.

Die roten Krystalle werden in siedendem Wasser gelöst und die heifse Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser bis zum Vorwalten versetzt. Dunkelbraunes Schwefeliridium schlägt sich nieder und die Fällung wird bald vollständig, da nur sehr wenig Iridiumtrichlorid zugegen ist: die Lösung wird gekocht bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff wieder verschwindet. Dann wird der Niederschlag abfiltriert und ausgewaschen: das Filtrat ist farblos. Dies wird mit dem gleichen Volume 20 %iger Salzsäure versetzt, wodurch ein rein weifser Niederschlag des Pentaminchlorochlorides entsteht. Nach einigen Stunden wird derselbe abfiltriert und zuerst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Alkohol gewaschen. Wegen der Unlöslichkeit des Pentaminchlorochlorides in Salzsäure, wovon unten die Rede sein wird, wird bei dieser Art der Reinigung kein weiterer

Verlust erlitten, als der vom Ausscheiden der kleinen Menge Schwefeliridium herrührt. Die rote Farbe wird auch beim Zersetzen des Chlorochlorides mit konzentrierter Schwefelsäure weggenommen; hierbei entsteht ein Chlorosulfat, das nach Ausfällen durch Weingeist und ein- bis zweimaligem Umkrystallisieren rein hellgelb ist und durch Fällen mit Chlorwasserstoff reines Chlorid liefert. Wie ersichtlich, ist diese Art der Reinigung weit umständlicher als die oben beschriebene. Es gelingt gar nicht, das rote Chlorochlorid durch Erhitzen seiner Lösung mit Ammon zu reinigen; hierbei wird vielmehr die Lösung wegen der Oxydation nur dunkler.

Beim Umkrystallisieren des reinen Salzes erhält man gelblichweiſse Oktaëder, die wasserfrei sind.

Zwischen Flieſspapier gepreſstes Salz verliert nichts an Gewicht über Schwefelsäure oder bei 100°.

I. 0.2348 g gaben nach dem Glühen in Kohlensäure und Wasserstoff 0.1176 g Iridium.

II. 0.3058 g gaben auf dieselbe Weise 0.1532 g Iridium.

III. 0.1987 g lieferten 31.6 ccm Stickstoff bei + 18° und 760 mm Druck.

IV. 0.2975 g ergaben nach dem Glühen mit Soda u. s. w. 0.3356 g Chlorsilber.

	Berechnet:		Gefunden:	
Jr	193.1	50.19 %	50.09 %	50.10 %
N_6	70.15	18.23 %	18.65 %	—
Cl_3	106.35	27.64 %	27.89 %	—
H_{15}	15.12	3.94 %	—	—
	384.72	100.00 %		

Löslichkeit. Bei Bestimmungen der Löslichkeit wurde in der Regel das Salz zuerst in warmem Wasser gelöst, worauf die Lösung während 1 bis 2 Tage unter zeitweiligem Schütteln zur Seite gestellt wurde. Dann wurde die Temperatur der Lösung gemessen, vom auskrystallisierten Salze schnell in eine gewogene Platinschale filtriert und das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde bei 100° zu konstantem Gewicht getrocknet. Sehr groſse Genauigkeit wurde somit nicht beansprucht.

Ich fand, daſs 1 Teil Salz in 153 Teilen Wasser von +15° löslich ist. Bei einem genaueren Versuche (s. u.) fand ich, daſs 150.6 Teile Wasser von +13.8° zum Lösen von 1 Teil Salz erforderlich seien.

Spezifisches Gewicht. Dasselbe ist immer nach der Methode von PETTERSSON bestimmt worden,[1] d. h. durch Wägen des Salzes in Luft und in Benzol, wobei die adhärierenden Luftbläschen im luftverdünnten Raume entfernt wurden. Das spezifische Gewicht des Benzols wurde mehrmals bestimmt; die folgende lineare Formel giebt dasselbe für Temperaturen zwischen $+12^{0}$ und $+20^{0}$ und im Verhältnis zu Wasser von $+4^{0}$ an:

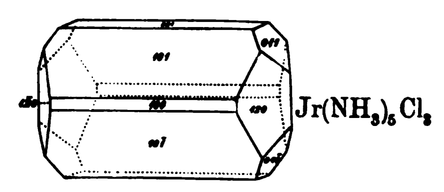
$$\sigma = 0.8866 - 0.0010\ (t - 12)$$

wobei t die Temperatur in Celsiusgraden bezeichnet. Das spezifische Gewicht der Salze bezieht sich auf Wasser von $+4^{0}$ und auf den leeren Raum. Bei den Bestimmungen wurden 0.5—2 g der Salze verwendet.

In zwei Versuchen bei $+15.5^{0}$ fand ich das spezifische Gewicht des Chlorochlorids: 2.681 und 2.678. Mittel: 2.679. Molekularvolum 143.6.

Die Krystallform ist von Herrn Assistenten C. MOROTN untersucht worden; er teilt darüber mit:

Krystallsystem: rhombisch.
$a : b : c = 0.98727 : 1 : 1.5527$.
Komb. (siehe Figur) $\bar{P}\infty(101)$; $\infty\breve{P}2(120)$; $\breve{P}\infty(011)$; $0P(001)$; $\infty\bar{P}\infty(100)$.



Die Krystalle sind teils prismatisch nach der Makrodiagonale, teils tafelförmig parallel einer Fläche des Makrodomas $\bar{P}\infty$. Die Flächen sind nicht so gut meſsbar wie die des $Jr(NH_3)_6ClBr_2$ (s. u.). Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die Farbe ist etwas heller als bei dem Chlorobromid und die Krystalle sind nicht so durchsichtig.

	Gemessene Grenzwerte:	Mittel:	Berechnung:
101 : $10\bar{1}$	64° 44′ — 65° 45′	65° 18′	64° 54′
101 : $\bar{1}01$	115° 3′ — 115° 13′	115° 8′	115° 6′
101 : 100	32° 25′ — 32° 32′	32° 27′*	32° 27′*
101 : 001	57° 32′ — 57° 50′	57° 37′	57° 23′
011 : $01\bar{1}$	65° 22′ — 65° 45′	65° 34′*	65° 34′*
120 : $\bar{1}20$	—	54° 13′	53° 43′
120 : 100	—	62° 58′	63° 8′
101 : 011	72° 50′ — 73° 2′	72° 56′	73° 6′
101 : 120	—	67° 41′	67° 36′

[1] *Nova Acta Reg. Societatis Scientiarum Upsaliensis* (1875). Untersuchungen über die Molekularvolumina einiger Reihen von isomorphen Salzen, § 3, S. 7 ff. Auch *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1876), **9**, 1560.

Die Ebene der optischen Achsen ist dem Brachypinakoid parallel.

Das Salz ist mit dem von TOPSÖE untersuchten Chlorpurpureorhodiumchlorid isomorph.[1]

Molekulares Leitvermögen. Dieses wurde bei dem Pentaminchlorochlorid und drei anderen Chloriden von mir im physikalischen Institut zu Upsala mittels eines LIPPMANN'schen Kapillarelektrometers bestimmt. Die angegebenen Werte des molekularen Leitvermögen beziehen sich auf die Temperatur $+25^0$ und sind die Mittel aus drei bis sechs verschiedenen Bestimmungen. In der Tabelle ist durch μ das molekulare Leitvermögen bezeichnet worden und durch v die Zahl der Liter, welche ein Grammmolekül enthalten. Ich beobochtete bei dem Pentaminchlorochloride:

v	μ
125	230.9
250	243.2
500	250.3

Die Hilfsmittel, welche mir zur Verfügung standen, erlaubten mir nicht μ für $v = 1000$ mit Genauigkeit zu bestimmen. Aus obigen Zahlen kann man es zu 255.5 berechnen.

Bei diesem Salze habe ich auch die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur untersucht und dabei gefunden, dafs dasselbe bei $^1/_{125}$ normaler Lösung mit 1.85 $^0/_0$ pro Celsiusgrad und bei $^1/_{250}$ normaler Lösung mit 1.7 $^0/_0$ pro Celsiusgrad anstieg.

Übrige Verhältnisse. Das Pentaminchlorochlorid wird beim kurzzeitigen Erhitzen auf $+275^0$ im Kapillarrohr im Schwefelsäurebad nicht merklich zersetzt. Erhitzt man jedoch eine gewogene Menge des Salzes während einigen Stunden auf 200^0, so beobachtet man einen sehr geringen Gewichtsverlust. Beim Glühen zerfällt das Salz in Metall, Chlorammonium und Ammoniak.

Die Lösung des Salzes wird fast vollständig von Salzsäure gefällt. 20 ccm gesättigter Lösung des Salzes wurden mit 15 ccm 22 $^0/_0$iger Salzsäure versetzt, wodurch die Mischung 10 $^0/_0$ Chlorwasserstoff enthielt. Ein reichlicher Niederschlag entstand sogleich; nach einem Tage wurde filtrirt. 25 ccm des Filtrates liefsen nur 0.0026 g Salz zurück. Das Pentaminchlorochlorid erfordert somit etwa 11000 Gewichtsteile 10 $^0/_0$ige Salzsäure zur Lösung, oder 1 g Salz wird von etwa 10000 ccm derselben Säure gelöst. Es kann somit als in Salzsäure unlöslich bezeichnet werden.

[1] *Journ. pr. Chem.* (1883) [2] 27, 441.

Auch Alkohol schlägt das Chlorid nieder, jedoch nicht so vollständig wie Salzsäure.

Über das Verhältnis zu verschiedenen Reagenzien werde ich später berichten.

Durch konz. Schwefelsäure wird das Chlorochlorid, wie schon erwähnt, sogleich zersetzt und zwar werden hierbei nur $^2/_3$ des Chlors ausgetrieben, wodurch ein Chlorosulfat, $Jr(NH_3)_5ClSO_4$, entsteht, wovon unten die Rede sein wird.

Durch Silbernitrat in der Kälte werden nur $^2/_3$ des Chlors gefällt. 0.3117 g Chlorochlorid wurden in kaltem Wasser gelöst, mit Salpetersäure und dann mit mehr Silbernitrat versetzt, als zum Ausfällen der ganzen Chlormenge erfordert wird. Das niedergeschlagene Chlorsilber wog 0.2274 g, was 18.04 $^0/_0$ Chlor entspricht. Der ganze Chlorgehalt des Salzes beträgt 27.64 $^0/_0$ und zwei Drittel hiervon 18.41 $^0/_0$.

Das Iridiumpentaminchlorochlorid ist von CLAUS dargestellt worden, der dasselbe jedoch nicht analysiert hat.[1] Er beschreibt dasselbe als „ein hell fleischfarbenes, krystallinisches Pulver"; ich erhielt es auch zuerst rotgefärbt, was von anhaftendem Iridiumtrichlorid herrührt. Aus der oben angeführten Thatsache, dafs das Chlorid durch Schwefelwasserstoff entfärbt wird unter Abscheidung von Schwefeliridium, scheint vielleicht zur Genüge hervorzugehen, dafs die Farbe von Iridiumchlorid herrührt und dafs somit ein Fall von fester Lösung vorlag. Es ist jedoch eigentümlich, dafs, der tiefroten Farbe ungeachtet, die Menge des Iridiumchlorids so geringfügig sei, dafs sie die Resultate der Analyse nicht merklich beeinflufst.

Bei Analysen des roten Pentaminchlorochlorids fand ich die folgenden Prozentzahlen:

Iridium 50.17 und 50.13 (berechnet 50.19); Stickstoff 18.24 (berechnet 18.23); Chlor 27.33 (berechnet 27.64).

Dieses Ergebnis sowie der Umstand, dafs sowohl nach der JÖRGENSEN'schen wie nach der WERNER'schen Teorie Isomere von der Formel $M(NH_3)_5X_3$ auftreten können, veranlafste mich jedoch einen genauen Vergleich des roten und des gelben Pentaminchlorochlorids zu unternehmen, ohne dafs ich eine Verschiedenheit habe konstatieren können. Ich teile hier diese Versuche mit:

[1] *Beiträge etc.* Seite 92.

Löslichkeit. Um die Löslichkeit des roten und des gelben
ılorids mit Genauigkeit vergleichen zu können verfuhr ich fol-
ndermafsen, wobei ich die Angaben V. MEYER's[1] und ANDREE's[2]
r Richtschnur nahm. Gleiche Mengen (1 g) der beiden, fein pulveri-
ırten Salze wurden in zwei weite Reagenzrohre gebracht und mit
ccm Wasser übergossen. Nach zwei Tagen wurden die Reagenz-
hre in ein grofses Gefäfs gesetzt, das mit Wasser von Zimmer-
nperatur gefüllt war. Dann wurden die Lösungen mittels Glas-
ıbe, die durch eine Turbine gedreht wurden, kräftig umgeschüttelt.
ıs Wasser in dem äufseren Gefäfs wurde öfters gerührt und dessen
ımperatur abgelesen, sie betrug + 13,8° und variierte während des
ırsuchs nur um 0.02°. Nach einer Stunde wurden die Lösungen
ınell in tarierte, mit Pfropfen versehenen Glaskölbchen filtriert.
ıchdem die Lösungen gewogen, wurden sie in gewogene Platin-
ıälchen gegossen und zur Trockne verdampft. Nach dieser Me-
ɔde fand ich, dafs

1 Teil rotes Chlorid in 119.4 Teile Wasser von +13,8° löslich ist
1 „ gelbes Chlorid in 150.6 „ Wasser von +13,8° löslich ist

Die Differenz ist nicht so grofs, dafs sie als ein Beweis für die
ımerie der beiden Salze angesehen werden kann.

Spezifisches Gewicht. Ich fand dasselbe bei dem roten
loride in zwei Versuchen gleich 2.676 und 2.670 bei +11.5°. Mittel
373. Molekularvolum 143.8. Das gelbe Chlorid zeigte das spezi-
che Gewicht 2.679 und das Molekularvolum 143.6 bei +15.5°.
e Differenz überschreitet nicht die Versuchsfehler.

Die Krystallform des roten Chlorids ist vom Herrn Professor
. C. BRÖGGER gemessen worden, und er teilt davon mit:

„Krystallsystem: rhombisch.

Verhältnis der Axen $a:b:c = 0.98442:1:1.5512$
rechnet aus

$(101):(10\bar{1})$ =	64° 46′	(I)
	64° 49′	(II)
	64° 49′	(III)
Mittel =	64° 48′*	
$(010):(01\bar{1})$ =	65° 34′	(I)
	65° 45′	(III)
	65° 32′	(IV)
Mittel =	65° 37′*	

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1875) 8, 998.
[2] *Journ. pr. Chem.* (1884) [2] 29, 456.

Aufserdem gemessen: (101):(011) = 73° (I)
72° 50′ (III)
72° 58′ (IV)   berechnet
Mittel = 72° 56′   73° 7½′

Die Krystalle, die ganz klein und im allgemeinen unvollkommen waren, zeigten die Kombination von $\bar{P}\infty$(101) und $\breve{P}\infty$(011) im Gleichgewicht und sahen daher wie tetragonale Pyramiden aus. Die Farbe ist tief weinrot, die Absorption stark. Die Ebene der optischen Axen ist bei der gewählten Stellung parallel $\infty\bar{P}\infty$ (100), die spitze, negative Bissektrix parallel der Vertikalaxe, der Axenwinkel von mittlerer Gröfse. In basischen Schnitten kein merklicher Pleochroismus, auch nicht in ziemlich dicken Platten; in Schnitten parallel dem Brachypinakoide beobachtete man, dafs Strahlen, welche parallel der Vertikalaxe schwingen, am stärksten absorbiert werden. Die Doppelbrechung ist von mittlerer Gröfse. Eine genauere Untersuchung der optischen Verhältnisse der Krystalle wurde durch ihre geringe Gröfse verhindert.“

Aus einer Vergleichung mit der von Morton ausgeführten Messung des gelben Chlorids (siehe oben Seite 342) geht hervor, dafs auch die Krystallform der verschieden gefärbten Krystalle dieselbe ist.

Nachdem die Krystallform gleich gefunden worden war, erschien es wenig wahrscheinlich, dafs es auf andere Weise gelingen würde, eine Verschiedenheit zwischen dem roten und dem gelben Chlorid aufzuweisen. Indes verglich ich auch das Verhältnis der beiden Salze zu mehreren Reagenzien, die zur Charakterisierung der ammoniakalischen Verbindungen speziell geeignet sind, konnte aber nur konstatieren, dafs die beiden Chloride sich durchaus ähnlich verhielten.

Ein Unterschied in betreff der chemischen oder physischen Eigenschaften kommt somit nicht vor. Hierzu kommt noch, dafs man aus gelbem Chloride rotes darstellen kann, wenn man zur Lösung etwas Iridiumtrichlorid fügt, vom teilweise ausgeschiedenen Doppelsalze filtriert und das braune Filtrat verdampft. Hierbei werden rote Krystalle erhalten. Es kann daher nicht bezweifelt werden, dafs die rote Farbe von einer Spur Iridiumtrichlorid herrührt.

Iridiumpentaminchlorohydrat, $Jr(NH_3)_5Cl(OH)_2$.

Reibt man Iridiumpentaminchlorochlorid mit wenig Wasser und überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd zusammen, so wird Chlor-

silber ausgeschieden, während alles Salz in der kleinen Wassermenge gelöst wird. Man bekommt eine gelbliche, stark alkalische Lösung, welche Kohlensäure aus der Luft absorbiert und schon in der Kälte Ammon aus den Ammoniumsalzen austreibt. Diese Lösung enthält Iridiumpentaminchlorohydrat, $Jr(NH_3)_5Cl(OH)_2$. Es geht dies daraus hervor, dafs, wenn die Lösung durch eine Säure übersättigt wird, ein entsprechendes Chlorosalz ausfällt; so entsteht z. B. durch Bromwasserstoffsäure das Chlorobromid, $Jr(NH_3)_5ClBr_2$. (Siehe dieses Salz!)

Iridiumpentaminchlorohydrat ist sehr beständig. Wird dessen Lösung auf dem Wasserbade erwärmt, so bleibt es unverändert, was daraus ersichtlich ist, dafs sie fortwährend mit Säuren Chlorosalze giebt. Wenn dagegen die Lösung längere Zeit gekocht wird, wird sie teilweise verändert, so dafs beim Zusatz von z. B. Bromwasserstoffsäure ein Gemenge aus Chlorobromid und Bromobromid, $Jr(NH_3)_5BrBr_2$, ausfällt. Nach Jörgensen[1] hängt dies davon ab, dafs das Pentaminchlorohydrat in ein Gemenge von Aquopentaminhydrat und Aquopentaminchlorid überführt worden ist:

$$3Ir(NH_3)_5Cl(OH)_2 + 3H_2O = 2Ir(NH_3)_5OH_2(OH)_3 + Ir(NH_3)_5OH_2Cl_3.$$

Auch wenn das Pentaminchlorochlorid mit Natronlauge auf dem Wasserbade erwärmt wird, entsteht Pentaminchlorohydrat:

$$Ir(NH_3)_5Cl_3 + 2NaOH = 2NaCl + Ir(NH_3)_5Cl(OH)_2,$$

was dadurch erwiesen wird dafs die Lösung mit Bromwasserstoff Chlorobromid giebt u. s. w. Durch anhaltendes Kochen mit Natronlauge wird jedoch auch das dritte Chloratom weggenommen und Aquopentaminhydrat entsteht:

$$Ir(NH_3)_5Cl(OH)_2 + NaOH + H_2O = Ir(NH_3)_5OH_2(OH)_3 + NaCl.$$

Hierauf werde ich in der Folge zurückkommen.

Iridiumpentaminchlorobromid, $Jr(NH_3)_5ClBr_2$.

Dieses Salz bereitet man am besten durch Fällung einer kalt gesättigten Lösung des Pentaminchlorochlorids mit Bromwasserstoffsäure in ziemlich reichlichem Überschufs. Ein krystallinischer, fast weifser Niederschlag entsteht, welcher abfiltriert wird und zuerst mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, dann mit Alkohol gewaschen wird, bis das Filtrat neutrale Reaktion giebt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Diese Verbindung habe ich auch dargestellt durch Übersättigen einer Lösung des Pentaminchlorohydrats mit

[1] *Journ. pr. Chemie* (1883) [2] 27, 450.

Bromwasserstoffsäure, wobei das Chlorobromid ebenfalls ausfällt, sowie durch Fällen der Lösung einer berechneten Menge Pentaminchlorosulfat (siehe unten) mit einer abgewogenen Quantität Baryumbromid, Abfiltrieren des Baryumsulfats und Verdampfen des Filtrats. Aus seiner Lösung wird das Chlorobromid als kleine, hellgelbe, glänzende, oktaëdrische Krystalle abgeschieden. Das Salz ist wasserfrei.

Zwischen Fliefspapier gepresstes Salz verliert nichts an Gewicht bei 100°.

I. 0.2431 g Salz, nach der letztgenannten Methode bereitet, lieferten 0.0996 g Iridium.

II. 0.2432 g Salz, nach der letztgenannten Methode bereitet, ergaben 0.2671 g Chlorsilber + Bromsilber (berechnet 0.2668 g).

III. 0.2924 g Salz, aus dem Pentaminchlorohydrate durch Bromwasserstoffsäure gewonnen, gaben 0.1184 g Iridium.

	Berechnet:		Gefunden:	
Jr	193.1	40.76 %	40.97	40.49 %
$Cl + Br_2$	195.35	41.23 „	41.33	— „

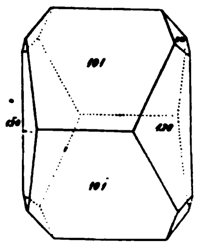
1 Teil Salz ist in 214 Teilen Wasser bei + 15° löslich. Das spezifische Gewicht fand ich in zwei Versuchen bei + 16° zu 3.012 und 3.002. Mittel 3.007. Molekularvolum 157.5°.

Die Krystallform ist vom Herrn Assistenten C. MORTON bestimmt worden. Er teilt folgendes mit:

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0.98765 : 1 : 1.5296$.

Kombinationen (siehe Figur): $\bar{P}\infty(101)$; $\infty\breve{P}2(120)$; $\breve{P}\infty(011)$.



$Jr(NH_3)_5ClBr_2$

Der Habitus der Krystalle ist prismatisch nach dem Makrodiagonale. Spaltbarkeit wurde nicht beobachtet. Die Farbe ist strohgelb und die Krystalle sind gut durchsichtig.

	Gemessene Grenzwerte:	Mittel:	Berechnet:
101 : 10$\bar{1}$	65° 35′— 65° 52′	65° 42′*	65° 45′*
101 : $\bar{1}$01	114° 8′—114° 28′	114° 17′	114° 18′
011 : 01$\bar{1}$	66° 8′— 66° 53′	66° 21′*	66° 21′*
011 : 0$\bar{1}$1	—	113° 52′	113° 39′
120 : $\bar{1}$20	54° 4′— 54° 5′	54° 5′	53° 41′
120 : 101 1$\bar{2}$0 : 101	67° 30′— 67° 45′	67° 37′	67° 42½′
$\bar{1}$20 : 101 $\bar{1}$20 : 10$\bar{1}$	112° 22′—112° 31′	112° 27′	112° 17½′
011 : 101 0$\bar{1}$1 : 101	72° 36′— 72° 55′	72° 48′	72° 44′
011 : $\bar{1}$01 0$\bar{1}$1 : $\bar{1}$01	107° 3′—107° 41′	107° 22′	107° 18′.

Die Ebene der optischen Axen ist dem Brachypinakoide parallel. Isomorph mit $Jr(NH_3)_5Cl_3$."

Iridiumpentaminchlorojodid, $Jr(NH_3)_5ClJ_2$.

Dieses Salz erhielt ich durch Fällen der Lösung des Pentaminchlorosulfats mit Baryumjodid, das aus einer berechneten Menge Baryumkarbonat und Jodwasserstoffsäure bereitet wurde, und Verdampfen des Filtrats. Die Lösung scheidet hellgebe, oktaëdrische Krystalle aus. Das Salz ist wasserfrei. Beim Glühen werden Joddämpfe entwickelt, die vom zersetzten Jodammonium stammen.

Zwischen Fliefspapier geprefstes Salz verliert nichts an Gewicht bei 100°.

I. 0.2911 g ergaben, nach dem Glühen in Kohlensäure und Wasserstoff, 0.0990 g Iridium.

II. 0.3076 g wurden mit Soda und etwas Kalk geglüht; 0.3318 g Chlorsilber + Jodsilber wurden erhalten (berechnet 0.3325 g).

		Berechnet:	Gefunden:
Jr	193.1	34.03 %	34.01 %
$Cl+J_2$	289.15	50.95 „	50.89 „

1 Teil Salz erfordert zur Lösung 104.5 Teile Wasser bei + 15°. Ich fand das spezifische Gewicht in zwei Versuchen bei + 15.5°, 3.118 und 3.118. Mittel 3.118. Molekularvolum 182.0.

Die Krystalle sind vom Herrn Assistenten C. Morton gemessen worden und er teilt davon mit:

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.94239 : 1 : 1.4220.$$

Kombinationen: $\bar{P}\infty(101)$; $\breve{P}\infty(011)$.

Die Krystalle sind wie fast tetragonale Pyramiden entwickelt. Die Flächen spiegeln ausgezeichnet. Die Farbe ist hellbraun.

	Gemessen:	Berechnet:
101 : 10$\bar{1}$	67° 3′	67° 4′
101 : $\bar{1}$01	112° 56′*	112° 56′
011 : 0$\bar{1}$1	109° 46′*	109° 46′
011 : 101	71° 30′	71° 28′

Iridiumpentaminchloronitrat, $Jr(NH_3)_5Cl(NO_3)_2$.

Dies Salz erhielt ich aus Pentaminchlorosulfat und Baryumnitrat. Es kann auch bequemer aus dem Pentaminchlorochlorid durch Fällen seiner Lösung mit Salpetersäure dargestellt werden. Schwach gelbliche, sternförmige Krystallaggregate. Beim Erhitzen verpufft das Salz unter Erglühen. Es ist wasserfrei.

Zwischen Fliefspapier geprefstes Salz verliert nichts an Gewicht bei 100°. Da es beim Erhitzen verpufft, könnte das Iridium nicht durch Glühen des Salzes im Platinschiffchen bestimmt werden.

I. 0.2425 g wurden mit Soda geglüht; das Iridiumoxyd lieferte 0.1065 g Metall. Die salpetersaure Lösung ergab 0.0813 g Chlorsilber.

II. 0.1892 g gaben 36.3 ccm Stickstoff von + 15.4° und 755 mm Druck.

		Berechnet:	Gefunden:
Jr	193.1	44.10 %	43.92 %
N_7	98.21	22.48 „	22.55 „
Cl	35.45	8.10 „	8.29 „

1 Teil Salz löst sich in 51.5 Teilen Wasser von + 15° auf. Das spezifische Gewicht fand ich bei + 15.5° zu 2.404. Molekularvolum 182.1.

Iridiumpentaminchloronitrit, $Jr(NH_3)_5Cl(NO_2)_2$.

Zur Darstellung dieses Salzes wird eine abgewogene Menge des Pentaminchlorochlorids in 200 Teilen Wasser gelöst und die lauwarme Lösung mit der Lösung einer Quantität reinen Silbernitrits, die eben hinreicht um $^2/_3$ des Chlors auszufällen. Nach Abfiltrieren des Chlorsilbers wird das Filtrat stark eingeengt, wobei sehr leichtlösliche, centimeterlange, wohl ausgebildete, hellgelbe Prismen herauskrystallisieren. Sie werden in der Luft nicht verändert, auch nicht beim Erhitzen auf 180°. Mit Säuren werden Stickstoffoxyde entwickelt. Beim Erhitzen verpufft das Salz. Es ist wasserfrei.

Das lufttrockene Salz verliert nichts an Gewicht bei 100° und bei 180° nur eine Spur. Iridium konnte wegen der Verpuffung nicht auf gewöhnliche Weise bestimmt werden. Auch wenn das Salz in aschefreies Filtrierpapier eingewickelt wurde, konnte Verlust nicht vermieden werden.

0.4081 g lieferten nach Glühen mit Soda etc. 0.1481 g Chlorsilber.

		Berechnet:	Gefunden:
Cl	35.45	8.73 %	8.97 %.

Da das Salz sehr leicht löslich ist, konnte die Löslichkeit nicht auf gewöhnliche Weise bestimmt werden, weil eine allzu grofse Menge des Salzes hierzu erforderlich war. Ich führte bei diesem und einigen anderen sehr leichtlöslichen Salzen eine approximative Bestimmung dadurch aus, dafs ich zu einer gewogenen Menge des fein gepulverten Salzes so viel Wasser aus einer Bürette fliefsen liefs, wie nach tüchtigem Schütteln zum Lösen eben hinreichte. Ich fand auf diese Weise, dafs 1 Teil Chloronitrit von etwa 3 Teilen Wasser gelöst wird. — Das spezifische Gewicht fand ich in zwei Versuchen: 2.517 und 2.520 bei +17°. Mittel 2.519. Molekularvolum 161.1°.

Die Krystallform ist vom Herrn Assistenten C. MORTON untersucht worden; er teilt mit:

Krystallsystem: rhombisch

$a:b:c = 0.96508:1:1.5350.$

Kombinationen: $\bar{P}\infty(101)$; $\breve{P}\infty(011)$.

Die Krystalle sind gewöhnlich prismatisch parallel dem Makrodiagonale oder tafelförmig nach einer Fläche des Makrodomas $\bar{P}\infty$. Die Flächen sind etwas rund und matt. Die Farbe ist gelb und die Krystalle gut durchsichtig.

	Gemessen:	Berechnet:
$101:\bar{1}01$	115° 41'*	115° 41'
$011:0\bar{1}1$	113° 50'*	113° 50'
$101:011$	72° 50'	73° 6'.

Iridiumpentaminchlorosulfat, $Jr(NH_3)_5ClSO_4 + 2H_2O$.

Dies Salz gewinnt man, wie schon mehrfach erwähnt, durch Einwirkung konz. Schwefelsäure auf das Pentaminchlorid. Letzteres wird pulverisiert und mit etwas Schwefelsäure übergossen; Chlorwasserstoff entweicht sofort in reichlicher Menge. Man reibt das Chlorochlorid mit der Säure zusammen und setzt in Anteilen mehr Säure zu, bis die Gasentwickelung aufhört. Dann wird Wasser zugegeben; hierbei scheiden sich zuerst feine Nadeln des sauren Sulfates aus. So viel Wasser wird zugesetzt, dafs der Niederschlag wieder gelöst wird und auch nach dem Erkalten nicht aufs neue erscheint. Zu diesem Zwecke sind etwa 20 ccm Wasser auf je 1 g Chlorochlorid erforderlich. Die saure Lösung wird mit 2—3 Volumen Alkohol vermischt, wobei das neutrale Chlorosulfat als weifser Niederschlag erscheint. Derselbe ist amorph, wenn die Lösung kalt ist; fügt man dagegen Alkohol zu einer heifsen schwefelsauren Lösung des Chlorosulfates, so erscheint der Niederschlag erst nach einer Weile und ist dann krystallinisch. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol säurefrei gewaschen und bei 100° getrocknet. Aus 1 g Chlorochlorid gewinnt man 1.04 g trockenes, wasserfreies Chlorosulfat; die berechnete Menge beträgt 1.07 g. Das Salz wird aus Wasser umkrystallisiert, wobei 2—3 cm lange, weifsgelbe Prismen erhalten werden. Dieselben enthalten zwei Molekule Krystallwasser, die schon im Exsiccator weggehen.

I. 0.4485 g zwischen Fliefspapier geprefstes Salz verlor während 3 Tage über Schwefelsäure 0.0355 g an Gewicht und dann nichts mehr.

II. 0.6393 g zwischen Fliefspapier geprefstes Salz verlor während 4 Stunden bei 100° 0.0510 g an Gewicht und dann nichts mehr.

III. 0.4408 g wasserfreies Salz gaben 0.2073 g Iridium.

IV. 0.2400 g wasserfreies Salz lieferte 37.6 ccm Stickstoff bei +18.8° und 727 mm Druck.

V. 0.4791 g wasserfreies Salz gaben nach dem Glühen mit Soda 0.1695 g Chlorsilber.

VI. 0.3187 g wasserfreies Salz wurden mit Soda und Kaliumchlorat geschmolzen und lieferten so 0.1755 g Baryumsulfat.

		Berechnet:	Gefunden:	
Jr	193.1	47.11 %	47.03 %	
N_5	70.15	17.11 %	17.52 %	
Cl	35.45	8.65 %	8.75 %	
S	32.06	7.82 %	7.56 %	
$H_{15}+O_4$	79.12	19.31 %	—	
	409.88	100.00 %		
$2H_2O$	36.03	8.08 %	7.92	7.98 %.

1 Teil wasserfreies Chlorosulfat wird bei +15° von 134.5 Teilen Wasser gelöst. — Das spezifische Gewicht wurde gefunden bei a) Salz mit Krystallwasser: 2.564 bei +15.0°; Molekularvolum 173.9. b) Wasserfreies Salz: 2.694 und 2.688 bei +15°; Mittel 2.691. Molekularvolum 152.3 bei +15°.

Die Krystalle sind vom Herrn Professor W. C. Brögger gemessen worden; er teilt darüber mit:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

Axenverhältnis: $a:b:c = 1.1984:1:0.74831$.

$\beta = 84^\circ\ 48^1/_2{}'$

berechnet aus:

110 : $\bar{1}$10 = 79° 57′ (II)
79° 51′ (III)
Mittel = 79° 55′ *

110 : 101 = 68° 6′ (I)
68° 5′ (II)
67° 50′ (III)
Mittel = 68° $^1/_3$′ *

110 : 10$\bar{1}$ = 77° 20′ (I)
77° 3′ (III)
Mittel = 77. 11$^1/_2$′ *

Aufserdem gemessen:

101 : $\bar{1}$01 = 56° (I)
55° 44′ (II)
55° 58′ (III)
Mittel = 55° 54′; berechnet 55° 52′.

Überdies berechnet:

100 : 101 = 54° 19$^1/_2$′
$\bar{1}$00 : $\bar{1}$01 = 69° 48$^1/_2$′.

Die Krystalle dieses Salzes waren im allgemeinen klein und unvollkommen; sie zeigten bei der gewählten Aufstellung nur die

Formen $P\infty(\bar{1}01)$ und $\div P\infty(101)$, beide etwa in Gleichgewicht und vorherrschend, und $\infty P(110)$. Sie sind immer nach der Orthodiagonale ausgezogen, weshalb das Grundprisma nur als Abstumpfung an der Seite des Krystalles auftritt. Die Farbe ist hellweingelb, Absorption und Pleochlroismus unbedeutend. Die Ebene der optischen Axen ist der Symmetrieebene parallel; eine optische Axe tritt fast senkrecht auf das Orthodoma $P\infty(\bar{1}01)$ heraus. Der Auslöschungswinkel der stumpfen Bissektrix gegen die Vertikalaxe etwa 19°; er tritt in dem stumpfen Winkel β aus. Da eine Axe fast senkrecht gegen $P\infty(\bar{1}01)$ heraustritt, mufs der Axenwinkel ziemlich grofs sein, vielleicht etwa 80°. Geneigte Dispersion deutlich. Die Lichtbrechung ist stark und die Doppelbrechung aufserordentlich stark. Eine genauere Untersuchung der optischen Verhältnisse wurde durch die geringe Gröfse der Krystalle verhindert.

Saures Iridiumpentaminchlorosulfat,
$4Jr(NH_3)_5ClSO_4 + 3H_2SO_4 + 3H_2O$.

Wie beim neutralen Chlorosulfate erwähnt, entsteht bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf das Pentaminchlorochlorid zuerst ein saures Sulfat. Dies wird auf folgende Art bereitet. 1 g Pentaminchlorochlorid wird in 2 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und dann 10 ccm warmes Wasser zugesetzt; der anfangs ausgeschiedene Niederschlag wird bei der Wärmeentwickelung gelöst, um beim Erkalten aufs neue zu erscheinen und zwar als ein Brei von glänzenden, hellgelben, dünnen Prismen. Sie werden auf das Saugfiltrum gebracht, die Mutterlauge wird durch verdünnte Schwefelsäure weggespült und die Krystalle zwischen Fliefspapier getrocknet und dann analysiert. Das Salz wird leicht mit saurer Reaktion in Wasser gelöst. Es enthält 3 Moleküle Schwefelsäure auf 4 Moleküle des neutralen Chlorosulfates und 3 Moleküle Krystallwasser.

I. 0.5544 g zwischen Filtrierpapier geprefstes Salz verlor im Exiccator während 3 Tage 0.0147 g an Gewicht und darauf bei 100° während 5 Stunden aufserdem 0.0005 g und dann nichts mehr, im ganzen somit 0.0152 g.

II. 0.3066 g des bei 100° getrockneten Salzes wurden in Wasser gelöst und mit Chlorbaryum gefällt. 0.2554 g Baryumsulfat wurden erhalten.

	Berechnet:		Gefunden:
$7SO_4$	402.42	34.77 %	34.27 %
$3H_2O$	54.05	2.72 %	2.74 %.

Berechnet für $Jr(NH_3)_5ClSO_4 + H_2SO_4$: 37.83% SO_4 und für $2Jr(NH_3)_5ClSO_4 + H_2SO_4$: 31.41 %. Es mag etwas gewagt erscheinen,

nur auf Grund einer Schwefelsäurebestimmung eine so komplizierte Zusammensetzung anzunehmen, wie die oben angegebene. Die Übereinstimmung mit den entsprechenden Salzen des Chroms, Kobalts und Rhodiums, wovon künftig die Rede sein wird, macht indes eine ausführliche Analyse überflüssig.

Iridiumpentaminchlorodithionat, $Jr(NH_3)_5ClS_2O_6(+H_2O)$.

Zur Darstellung dieses Salzes wurde eine kalt gesättigte Lösung des Pentaminchlorochlorids mit einer kalten, konzentrierten Lösung von Baryumdithionat in Überschufs versetzt. Fast sogleich fängt das gesuchte Salz zu krystallisieren an. Nach einigen Stunden wird es abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. In Ritzen des Glases setzt es sich öfters ab. Es erscheint als feine, weifse Nadeln, die in gröfserer Menge schwach gelblich aussehen. Unter dem Mikroskope beobachtet man lange, dünne, sechsseitige Prismen, die teils senkrecht, teils schief abgeschnitten sind. Man kann das Salz aus kochendem Wasser umkrystallisieren, wovon etwa 60 Teile zum Lösen erforderlich sind. Die eben beschriebenen Formen des Salzes sind wasserfrei; einmal habe ich es auch mit einem Moleküle Wasser krystallisiert erhalten, ohne dafs ich die Ursache sicher angeben kann. Unter dem Mikroskope sah man dann wohl ausgebildete, vierseitige, ziemlich dicke Prismen mit Domen und Pinakoid; bisweilen waren sie X-förmig zusammengewachsen. Beim Erhitzen auf 100° wird das Wasser abgegeben und die Krystalle verlieren ihren Glanz.

I. Die feinen Nadeln verloren, nachdem sie zwischen Fliefspapier geprefst worden waren, nichts an Gewicht bei 100° und behielten auch ihren Glanz bei. 0.3093 g Salz gab 0.1258 g Iridium, das krystallinisch war (vergl. S. 332).

II. 0.3436 g wasserfreies Salz, durch Trocknen des wasserhaltigen bei 100° gewonnen, wurden mit Soda und $^1/_5$ Kaliumchlorat geschmolzen und lieferten so 0.3440 g Baryumsulfat.

III. 0.4217 g der kurzen Prismen verwitterten bei 100° und verloren dabei 0.0159 g an Gewicht.

	Berechnet:		Gefunden:
Jr	193.1	40.74 %	40.67 %
2S	64.12	13.73 %	13.51 %
H_2O	18.02	3.66 %	3.77 %.

Iridiumpentaminchlorooxalat, $Jr(NH_3)_5ClC_2O_4$.

Eine kalt gesättigte Lösung des Pentaminchloronitrats wurde mit überschüssigem Ammoniumoxalat vermischt. Nach einiger Zeit

fielen feine, weifse Krystallnadeln aus. Um eine bessere Ausbeute zu erzielen, wurde das ganze zur Trockne verdampft; aus dem Rückstand wurde das Ammoniumnitrat und das überschüssige Ammoniumoxalat durch kaltes Wasser entfernt und das dabei Ungelöste aus kochendem Wasser umkrystallisiert, worin das Chlorooxalat ohne grofse Schwierigkeit löslich ist. Das Salz ist wasserfrei.

Zwischen Fliefspapier geprefstes Salz verliert nichts an Gewicht bei 100°.

0.2654 g gaben 0.1276 g Iridium.

	Berechnet:	Gefunden:
Jr 193.1	48.06 %	48.08 %.

Iridiumpentaminchlorochloroiridit, $3Jr(NH_3)_5ClCl_2 + 2JrCl_3$.

Wird eine Lösung des Pentamintrichlorids bei gewöhnlicher Temperatur mit Iridiumtrichlorid versetzt, so entsteht ein Doppelsalz als ein voluminöser, flockiger, lederfarbiger Niederschlag. Wird derselbe abfiltriert, ausgewaschen, getrocknet und gewogen, so zeigt es sich, dafs die Fällung gar nicht vollständig ist. Beim Abdampfen der Flüssigkeit wird das Doppelsalz indes in weit gröfserer Menge erhalten. Ich löste 0.32 g Pentaminchlorochlorid in Wasser und fügte Iridiumtrichlorid in einigem Überschufs zu. Die Lösung mit dem Niederschlag wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; dann wurde mehrmals Wasser darauf gegossen und aufs neue verdampft. Der Niederschlag wird hierbei nicht mehr flockig, sondern mikrokrystallinisch und nimmt einen weit geringeren Raum ein. Beim Trocknen wird die Farbe etwas verändert und geht in hellbraungelb über. Der Niederschlag wird mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt, um noch vorhandenes Pentaminchlorochlorid und Iridiumtrichlorid zu lösen. Eine unbedeutende Menge Chlorwasserstoff wird entwickelt, woraus hervorgeht, dafs der Umsatz beinahe vollständig ist. Der gröfste Teil bleibt ungelöst; nach dem Verdünnen der Säure mit Wasser wird es abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. 0.44 g Doppelsalz wurden erhalten statt der berechneten Menge 0.48 g. Das gelbbraune Pulver ist auch unter dem Mikroskope ziemlich undeutlich krystallinisch; kleine quadratische Tafeln beobachtet man jedoch öfters. Beim Glühen zerfällt das Salz in Salmiak, Chlorwasserstoff und Iridium. Es wird beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure erst bei 110° angegriffen; auch dabei nur träge.

Das Salz besteht aus zwei Molekülen Iridiumtrichlorid und

[illegible] Pentamintrichlorid. Es ist eine völlig normale Zusammensetzung: in der Säure H_3JrCl_6, dessen Kaliumsalz K_3JrCl_6 [illegible] Wasserstoff durch das positive Radikal der Pentamin- [illegible] ersetzt werden. Dieses Radikal ist indes $Jr(NH_3)_5Cl$, da nur zwei Chloratome des Chlorchlorids als Jonen auftreten, während das dritte dem Radikale angehört. Die Formel des Doppelsalzes muss also die oben angeführte werden, was durch die Analyse bestätigt wird:

$$3Jr(NH_3)_5Cl_3 + 2JrCl_3 = 5Jr(NH_3)_3Cl_3.$$

Das Salz enthält etwas Wasser, das erst bei Temperaturen über 90° weggeht und als mechanisch eingeschlossenes zu betrachten ist.

I. 0.4632 g auf dem Wasserbade getrocknetes Salz verlor bei 110° 0.0082 g an Gewicht, was 1.8 % entspricht.

II. 0.2261 g des bei 110° getrockneten Salzes gab 0.1245 g Iridium.

	Berechnet:	Gefunden:
Jr	55.08 %	55.06 %

Iridiumpentaminchlorochloroplatinat, $Jr(NH_3)_5ClPtCl_6$.

Wird eine Lösung des Pentaminchlorochlorids mit Platinchlorid versetzt, so entsteht sofort ein reichlicher, orangegelber, krystallinischer Niederschlag, der unterm Mikroskope als kleine, unregelmäfsig verwachsene Nadeln oder rektanguläre, kleine Tafeln erschien. Wenn man nach den Verhältnissen beim Chrom und Kobalt schliefsen darf, werden die Nadeln erhalten, wenn etwas Aquopentaminsalz in der Lösung zugegen ist.[1] Dasselbe konnte leicht durch Erwärmen beim Lösen des Pentaminchlorochlorids entstanden sein. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser, worin er unlöslich ist, gewaschen. Auch kochendes Wasser löst das Salz kaum. Dasselbe ist wasserfrei.

Zwischen Papier geprefstes Salz verlor nur eine Spur an Gewicht bei 100°
0.1880 g des bei 100° getrockneten Salzes gab 0.1010 g Iridium und Platina.

	Berechnet:		Gefunden:
Jr + Pt	388.1	53.79 %	53.72 %.

Reaktionen der Pentaminchlorosalze.

Die untersuchten, löslichen Salze reagieren neutral mit Ausnahme des Nitrits, das alkalisch reagiert, und des sauren Sulfats,

[1] Jörgensen, *Journ. pr. Chem.* (1879) [2] 20, 118.

das saure Reaktion zeigt. Beim Glühen zerfallen sie in Metall, Ammoniumsalz und Ammoniak, mit Ausnahme der Doppelsalze (Chloroiridit, Chloroplatinat und das saure Sulfat), die saure Dämpfe erzeugen.

Um das Verhältnis der Iridiumpentaminchlorosalze, $Jr(NH_3)_5ClX_2$, zu verschiedenen Reagenzien zu untersuchen, bereitete ich eine kalt gesättigte Lösung des Chloronitrats, $Jr(NH_3)_5Cl(NO_3)_2$, das einigermaſsen leicht löslich ist (in 52 Tln. vergl. S. 349). Eine gesättigte Lösung des Pentaminchlorochlorids ist bei einigen der Versuchen (16, 17, 20, 21) verwendet worden, mehrere Reagenzien sind auf beide Lösungen geprüft worden. Die Konzentrationen der Reagenzlösungen sind hier angegeben, insoweit sie von einigem Interesse sind, und dieselben Reagenzlösungen sind bei allen ähnlichen, künftig zu erwähnenden Versuchen verwendet worden.

1. Salzsäure (20 %ige) ruft sofort einen weiſsen, krystallinischen Niederschlag des Pentaminchlorochlorids hervor. Vergl. S. 340.

2. Salpetersäure (30 %ige) schlägt in den beiden obengenannten Salzlösungen sofort das Chloronitrat fast weiſs und krystallinisch nieder.

3. Silbernitrat fällt nicht die Lösung des Chloronitrats, auch nicht bei anhaltendem Kochen.

4. Jodkalium: sofort weiſsgelber, krystallinischer Niederschlag, der aus dem Chlorojodid besteht. Vergl. S. 349.

5. Kieselfluorwasserstoffsäure: sogleich fallen dünne, rhomboidale Tafeln aus — wahrscheinlich das Chlorofluorsilikat.

6. Ammoniumoxalat (1 : 24): nach einiger Zeit fallen weiſse, feine Nadeln des Chlorooxalats aus. Siehe S. 354.

7. Kaliumbichromat erzeugt sogleich einen gelben, krystallinischen Niederschlag, der aus federförmigen Aggregaten besteht.

8. Baryumdithionat: bald entsteht, besonders beim Umrühren, ein Niederschlag von feinen, weiſsen Nadeln des Chlorodithionats. Vergl. S. 354.

9. Natriumphosphat (1 : 10) mit oder ohne Zusatz von Ammoniak fällt nicht.

10. Natriumpyrophosphat (1 : 20) fällt nicht.

11. Quecksilberchlorid (1 : 20): nach einer Stunde fielen kurze, dicke rhomboidale Krystalle aus.

12. Cyanquecksilber fällt nicht.

13. Kaliumquecksilberjodid: sogleich fielen mikroskopische, weiſse, feine Nadeln aus.

14. Ferricyankalium (1:20) fällt nicht.

15. Ferrocyankalium (1:20): nach 12 Stunden waren hellgelbe, federförmige Krystallaggregate ausgefallen. Sie gaben mit Eisenchlorid einen blauen Niederschlag und stellten wahrscheinlich das Chloroferrocyanid dar.

16. Goldchlorid (1 g Gold auf 10 ccm): reichlicher Niederschlag aus granatroten, glänzenden gewöhnlich schief abgeschnittenen Prismen.

17. Iridiumtrichlorid (1 g Iridium auf 10 ccm): sofort flockiger, lederfarbiger Niederschlag des Doppelsalzes. Vergl. S. 355.

18. Kaliumiridiumchlorid: sofort reichlicher, chokoladefarbiger Niederschlag, der unter dem Mikroskope krystallinisch erscheint. Mit Iridiumtetrachlorid (1 g Iridium auf 10 ccm) wird der Niederschlag braunschwarz und kaum krystallinisch.

19. Platinchlorid (1 g Platin auf 10 ccm) ruft sogleich einen reichlichen, orangegelben, krystallinischen Niederschlag des Chloroplatinats hervor. Vergl. S. 356.

20. Platinchlorid und verdünnte Schwefelsäure: orangegelbe, fast rechteckige Täfelchen fielen aus.

21. Schweflige Säure: das Pentaminchlorochlorid wurde mit einer Lösung der schwefligen Säure gekocht und dabei gelöst. Beim Abkühlen fiel unverändertes Chlorochlorid heraus. Die schweflige Säure wirkt somit nicht ein.

22. Chlor: Wird das Pentaminchlorochlorid mit Königswasser erwärmt, erhält man zuerst eine braune Lösung, die beim Abdampfen einen Rückstand liefert; derselbe ist dunkelgrün, wenn die Salpetersäure im Überschufs zugegen ist, wird aber rotbraun beim Zusatz von Salzsäure und erneutem Abdampfen. Der so erhaltene rotbraune Rückstand ist gröfstenteils in einer Mischung gleicher Volumen Alkohol und Ather löslich und besteht somit wesentlich aus Iridiumtetrachlorid. Das in Alkohol-Ather Ungelöste ist ein schwarzer, krystallinischer Körper, der beim Zusatz von schwefligsaurem Wasser mit grüner Farbe gelöst wird, somit aus Iridiumsalmiak besteht. Königswasser zersetzt somit diese Verbindungen vollständig. Wird dagegen Chlorgas bei Zimmertemperatur in die Lösung irgend welcher ammoniakalischen Iridiumverbindung eingeleitet, so nimmt die Flüssigkeit die Farbe einer verdünnten Chamäleonlösung an; wird das Gas in eine verdünnte Lösung des Iridiumtetrachlorids geleitet, so wird auch diese rotviolett, jedoch nicht genau dieselbe Nüance, sondern wie eine konzentrierte Lösung des Kobalt-

nitrats. Nach einiger Zeit verschwindet die rotviolette Farbe von selbst, und die mit Chlor behandelten Lösungen werden braun, nehmen somit die Farbe des Iridiumtetrachlorids an. Um den entstandenen Körper besser zu isolieren, schlemmte ich eine unlösliche, ammoniakalische Verbindung (Doppelsalz $Jr(NH_3)_3Cl_3$) in Wasser auf und leitete Chlor während einer geraumen Zeit ein. Das Wasser wurde intensiv rotviolett und folgendes wurde beobachtet. Äther nahm beim Schütteln mit dem Wasser die Farbe auf, wurde aber nach kurzer Zeit farblos, woraus hervorgeht, dafs nur eine geringe Menge aufgenommen worden war. Alkohol wurde violett, nach einiger Zeit braun. Benzol nimmt nichts auf. Beim Kochen wurde die Lösung schnell braun, ebenso beim Stehen an der Luft. Bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd oder Ammon schlug die Farbe ins braune um. Die rotviolette Farbe rührt wahrscheinlich von einer höheren Chlor- oder Sauerstoffverbindung des Iridiums her.

23. Schwefelammonium (gelbes) fällt nicht. Beim Zusatz von Alkohol entsteht ein weifser, amorpher milchiger Niederschlag.

Das Verhältnis des Pentaminchlorochlorids beim Kochen oder langweiligen Stehen seiner Lösung wird unten bei den Aquopentaminverbindungen besprochen.

B. Pentaminbromoverbindungen, $Jr(NH_3)_5BrX_2$.

Iridiumpentaminbromobromid, $Jr(NH_3)_5BrBr_2$.

Es ist mit recht grofsen Schwierigkeiten verknüpft, das fest gebundene Chloratom der Iridiumpentaminchloroverbindungen wegzunehmen und mit anderen Radikalen zu ersetzen, wie aus folgenden Versuchen hervorgeht.

1 g Pentaminchlorochlorid, wenig Wasser und frisch gefälltes, ausgewaschenes Silberoxyd aus 2 g Silbernitrat wurden 10 Minuten zusammengerieben, wonach Chlorsilber und überschüssiges Silberoxyd abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen wurden. Die so gewonnene Lösung des Pentaminchlorohydrates (vergl. S. 346) wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Hierdurch sollte das Pentaminchlorohydrat in ein Gemenge von Aquopentaminchlorid und Aquopentaminhydrat übergehen. Nach völligem Erkalten wurde Silberoxyd aus noch 1.5 g Silbernitrat zugefügt und damit 10 Minuten geschüttelt. Die wiederum filtrierte Lösung wurde mit Bromwasserstoffsäure im Überschufs versetzt und 2 Stunden auf dem

Wasserbade erhitzt. Gelbe Krystalle fielen aus, die aber nicht das erwartete, Bromobromid darstellten, sondern nur das Chlorobromid, $Jr(NH_3)_5ClBr_2$ (gefunden 40.59% Jr, berechnet 40.76 %). Das Pentaminchlorohydrat war somit durch das Erhitzen auf dem Wasserbade nicht verändert worden.

Wenn man dagegen eine Lösung des Pentaminchlorohydrats kocht, so findet der fragliche Umsatz wenigstens zum Teil statt. Bei einem Versuche wurde eine Lösung des Chlorohydrats zuerst zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, dann $1\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Nach dem Abkühlen wurde eine neue Menge Silberoxyd zugesetzt und damit geschüttelt. Nach dem Filtrieren wurde mit Jodwasserstoffsäure stark übersättigt; da erschien ein krystallinischer Niederschlag, der beim Erhitzen auf dem Wasserbade zuerst leicht gelöst wurde (somit aus Aquopentaminsalz bestand), worauf bei fortgesetztem Erhitzen Krystalle aufs neue ausfielen. Dieselbe enthielten 32.48 % Iridium. Für das Chlorojodid wird berechnet 34.03 % und für das Jodojodid 29.31 %. Ein Gemenge lag demnach vor, was von einer teilweisen Überführung des Pentaminchlorohydrats in Aquopentaminhydrat und Aquopentaminchlorid herrührte. Bei einem Versuche wurde eine Lösung des Pentaminchlorohydrats 5 Stunden gekocht. Beim Abkühlen schieden sich Krystalle des Pentaminchlorochlorids aus, die offenbar aus dem Aquopentaminchloride beim Kochen entstanden waren. Bei einer anderen Gelegenheit wurde Pentaminchlorochlorid mit Wasser und überschüssigem Silberoxyd $1\frac{1}{2}$ Stunde erwärmt. Aus dem Filtrate erhielt ich mit Bromwasserstoffsäure Krystalle, die 39.64 % Iridium enthielten und also ein Gemenge des Bromobromids und des Chlorobromids waren (berechnet 37.26 und 40.76 %).

Obgleich diese und mehrere ähnliche Versuche nicht zum erwünschten Ziele führten, besitzen sie doch ein gewisses Interesse und zwar in mehreren Hinsichten. Durch sie wird es u. a. klar, dafs, wenn auch durch Silberoxyd alles Chlor dem Chlorochlorid nur schwierig entnommen werden kann, es doch bei andauerndem Erhitzen gelingen dürfte. Dies Ergebnis erklärt, wie CLAUS, der das Pentaminchlorochlorid während mehrerer Tage mit Silberoxyd in der Wärme digerierte, dabei ein Hydrat erhielt, das ihm beim Übersättigen mit verschiedenen Säuren chlorfreie Salze lieferte. Vergleiche oben Seite 327.

Da somit Silberoxyd als ein schlechtes Mittel zum Entfernen alles Chlors aus den Pentaminchlorosalzen erkannt worden war,

ging ich zu den Alkalien über. Aber auch dies mifslingt, wenn man sich mit dem Erhitzen auf dem Wasserbade oder dem Kochen während einer kurzen Zeit begnügt. Auf letztere Weise erhielt ich z. B. nach Übersättigen mit Bromwasserstoffsäure statt des erwarteten Bromobromids fast reines Chlorobromid (gefunden 40.30 % Jr; berechnet 40.76 %).

Es gelingt in der That nur durch anhaltendem Kochen mit Alkalilauge, das dritte Chloratom aus den Iridiumpentaminchloroverbindungen einigermafsen leicht zu entfernen. Ich gebe hier eine genaue Vorschrift.

5 g Pentaminchlorochlorid werden in einem Kölbchen mit 50 ccm Wasser übergossen, in welchem man anderthalbmal die berechnete Menge Kaliumhydrat gelöst hat, also 3.3 g gewöhnliches, 80%iges Kaliumhydrat. Das Kölbchen ist durch einen Kork geschlossen, in welchen ein als Rückflufskühler wirkendes Glasrohr eingesteckt worden ist. Man läfst die Flüssigkeit kochen, bis beim Abkühlen keine Krystalle des unangegriffenen Pentaminchlorochlorids weiter erscheinen; hierzu sind etwa 5 Stunden erforderlich. Die Lösung wird hierbei etwas braun gefärbt und eine geringe Menge des Hydrats fällt aus, welche abfiltriert wird. Ein kleiner Teil des Salzes wird somit zersetzt, obgleich eine Entwickelung von Ammoniak kaum bemerkt werden kann. Nach vollendetem Kochen enthält die Lösung Aquopentaminhydrat. Dies ist daraus ersichtlich, dafs aus der Lösung beim Übersättigen mit einer Säure Aquopentaminsalz niedergeschlagen wird, wovon unten die Rede sein wird. Übersättigt man die Lösung stark mit 50%iger Bromwasserstoffsäure, so entsteht ein weifser mikrokrystallinischer Niederschlag von Aquopentaminbromid, $Jr(NH_3)_5OH_2Br_3$. Um dieses in Pentaminbromobromid zu überführen, braucht man nur die Lösung auf dem Wasserbade zu erwärmen. Das leichtlösliche Aquopentaminbromid geht zuerst in Lösung, verliert aber beim fortgesetzten Erhitzen Wasser, und gelbe Krystalle des Pentaminbromids fallen aus. Nach ein- bis zweistündigem Erhitzen läfst man die Flüssigkeit erkalten, wonach das ausgeschiedene, in Bromwasserstoffsäure unlösliche Pentaminbromobromid abfiltriert wird; das Bromnatrium wird durch verdünnte Bromwasserstoffsäure und dann die Säure durch Alkohol entfernt.

Beim Umkrystallisieren erhält man das Salz als gelbe, prismatische Krystalle, die wasserfrei sind.

Zwischen Fließpapier gepreßtes Salz verliert nichts an Gewicht bei 100°.
I. 0.2564 g Salz gaben 0.0956 g Iridium.
II. 0.2967 g Salz, mit Soda geschmolzen, gaben 0.3211 g Bromsilber.

		Berechnet:	Gefunden:
Jr	193.1 %	37.26 %	37.29 %
Br_3	239.85 „	46.28 „	46.06 „

1 Teil Salz wird in 352 Teilen Wasser von +12.5° gelöst. Das spezifische Gewicht fand ich in zwei Versuchen zu 3.247 und 3.244 bei +16.5°. Mittel 3.245. Molekularvolum 159.7.

Die Krystalle sind vom Herrn Assistenten MORTON gemessen worden. Er teilt darüber mit:

Krystallsystem: rhombisch. $a:b:c = 0.9752:1:1.5687$.

Kombinationen: $\bar{P}\infty(101)$; $\breve{P}\infty(011)$.

Die Krystalle sind gewöhnlich prismatisch nach der Makrodiagonale. Die Flächen sind gut glänzend, geben nur schwierig Bilder, da die Krystalle mikroskopisch sind. Die Farbe ist hellbraun.

	Gemessen:	Berechnet:
$101:\bar{1}01$	116° 16′*	116° 16′
$011:0\bar{1}1$	114° 58′*	114° 58′.

Iridiumpentaminbromonitrit, $Jr(NH_3)_5Br(NO_2)_2$.

Ein gut krystallinisches, beständiges Bromonitrit kann auf dieselbe Weise wie das Chloronitrit erhalten werden (siehe Seite 350). 3 g Pentaminbromobromid wurden in Wasser gelöst und mit einer berechneten Menge Silbernitrit gefällt. Das Filtrat wurde eingeengt und dann im Exsiccator weiter verdampft. $^1/_2$ cm lange, hellgelbe, dicke, schief abgeschnittene Prismen setzten sich ab und wurden umkrystallisiert. Sie sind luftbeständig, leicht löslich; die Lösung reagiert alkalisch. Durch Schwefelsäure wird Stickstoffoxyd entwickelt. Mit Silbernitrat giebt das Salz einen körnigen, weißen Niederschlag. Das Salz ist wasserfrei.

Zwischen Fließpapier gepreßtes Salz verlor bei 110° nur eine Spur an Gewicht.

I. Eine approximative Brombestimmung wurde auf folgende Art ausgeführt. 0.2400 g wurden mit Soda geglüht und die Schmelze in Wasser und Salpetersäure gelöst. Die Lösung wurde in einen Meßkolben, der 250 ccm faßte, gegossen und wenn das Iridiumoxyd zu Boden gesunken war, wurden 158 ccm der Lösung zur Brombestimmung ausgenommen. Hieraus wurden 0.0653 g Bromsilber erhalten.

II. Bei den Stickstoffbestimmungen wurden zuerst niedrige Zahlen erreicht. Ich fand den Grund hierzu darin, daß heiße Kohlensäure das Nitrit zersetzt;

wenn daher die Kupferoxydschicht zwischen dem Mangankarbonat und der Substanz hinreichend lang war, so wurde die Kohlensäure abgekühlt, bevor sie zu dem Salz gelangte und kein Stickstoff entwich, bevor das Salz selbst erhitzt wurde. 0.1349 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 25.0 ccm Stickstoff bei + 14° und 759 mm Druck.

		Berechnet:	Gefunden:
N_7	98.21	21.81 %	22.01 %
Br	79.95	17.75 %	18.3 %

1 Teil Salz wird von 17.9 Teilen Wasser bei +18° gelöst. Ich fand das spezifische Gewicht zu 2.731 bei +14° und 2.736 bei +13°. Mittel 2.733. Molekularvolum 164.8 bei +13.5°.

Die Krystallform habe ich im Mineralogischen Institut der Universität Upsala untersucht und fand dabei:

Krystallsystem rhombisch. $a:b:c = 0.969:1:1.535$.

Kombinationen $\bar{P}\infty(101)$; $\breve{P}\infty(011)$; $\infty P(110)$.

Die Krystalle sind gewöhnlich nach der *a*- oder *b*-Axe zu einem Prisma ausgezogen; die Farbe ist hellgelb. Isomorph mit dem Pentaminchloronitrit (s. oben).

	Gemessen:	Berechnet:
$0\bar{1}1:011$	113° 35′*	113° 50′
$011:01\bar{1}$	66° 40′	66° 10′
$01\bar{1}:0\bar{1}\bar{1}$	114° 5′	113° 50′
$0\bar{1}\bar{1}:0\bar{1}1$	65° 40′	66° 10′
$101:10\bar{1}$	64° 31½′*	64° 31½′
$101:01\bar{1}$	105° 29½′	106° 56½′
$110:01\bar{1}$	54° 12½′	54° 20′
$10\bar{1}:011$	107° 55′	106° 56½′
$10\bar{1}:110$	52° 7′	52° 36½′.

Iridiumpentaminbromosulfat, $Jr(NH_3)_5BrSO_4 + H_2O$.

Dieses Salz habe ich durch Zerreiben des Bromonitrits mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten, die Säure wird durch Stickstoffoxyde braun gefärbt, aber beim Verdünnen mit etwas Wasser entweichen dieselben. Bromwasserstoff wird dagegen durch die Schwefelsäure nicht ausgetrieben. Nach dem Abkühlen fielen äufserst feine, verfilzte Nadeln aus, die wahrscheinlich ein saures Sulfat darstellten. Sie wurden durch Zusatz von mehr Wasser gelöst und darauf die Lösung durch zwei Volumen Alkohol gefällt. Kurze, feine, weifse Nadeln fielen aus, welche abfiltriert und mit Alkohol gewaschen wurden. Sie wurden aus Wasser umkrystallisiert und dann in Form gelber, glänzender, flacher Prismen erhalten, die dem Chlorosulfate ähnlich aussahen. Nach dem Schmelzen mit

Soda kann das Brom nachgewiesen werden. Das Salz enthält ein Molekül Krystallwasser.

I. 0.5129 g zwischen Fliefspapier geprefstes Salz verloren im Exsiccator über Schwefelsäure 0.0197 g und dann nicht mehr bei 100°.

II. 0.2372 g wurden mit Soda geglüht und lieferten dann 0.1210 g Baryumsulfat.

		Berechnet:	Gefunden:
SO_4	96.06	21.14 %	20.99 %
H_2O	18.02	3.81 %	3.84 %.

Reaktionen der Pentaminbromosalze.

Eine kalt gesättigte Lösung des Pentaminbromobromids wurde untersucht.

1. Bromwasserstoffsäure fällt sogleich das Bromobromid.
2. Baryumdithionat: Nach einiger Zeit fielen wohl ausgebildete, vier- oder sechsseitige, schief- oder rechtwinkelig abgeschnittene Prismen aus.
3. Natriumpyrophosphat fällt nicht.
4. Ferricyankalium fällt nicht.
5. Iridiumtrichlorid: Sogleich lederfarbiger, mikrokrystallinischer Niederschlag (rechtwinkelige Formen).

Über das Verhältnis des Salzes beim Kochen seiner Lösung wird künftig bei den Aquopentaminverbindungen die Rede sein.

C. Pentaminjodoverbindungen,
$Jr(NH_3)_5JX_2$.

Iridiumpentaminjodojodid, $Jr(NH_3)_5JJ_2$.

Dieses Salz erhielt ich durch Erhitzen des Aquopentaminjodids, $Jr(NH_3)_5OH_2J_3$, auf 100°, da es Wasser abgiebt. Das zurückbleibende, citronengelbe Pulver wurde aus kochendem Wasser umkrystallisiert; die Lösung hatte in der Wärme eine rein hellgelbe Farbe (genau wie eine Lösung des neutralen Kaliumchromats) aber nach dem Erkalten, als der gröfste Teil des Salzes ausgefallen war, war die Lösung sehr schwach gelb. Das in Form kleiner, glänzender, oktaëdrischer Krystalle ausgeschiedene Salz wurde abgesogen, mit kaltem Wasser und dann mit Alkohol gewaschen und durch einen Luftstrom getrocknet. Die Farbe des Salzes war rein gelb, wie neutrales Kaliumchromat. Unter dem Mikroskope beobachtete man dicke, sechsseitige, schief abgeschnittene Prismen, und auch Oktaëder. Das Salz ist wasserfrei.

Das lufttrockene Salz verliert nichts an Gewicht im Exsiccator oder bei 100°.

I. 0.3485 g wurden in Kohlensäure und Wasserstoff geglüht, wobei Ammoniak, Jodammonium und Jod abgegeben wurden und 0.1023 g Iridium zurückblieben.

II. Betreffend die Jodbestimmung wird auf die Analyse des Aquopentaminjodid hingewiesen.

		Berechnet:	Gefunden:
Jr	193.1	29.31 %	29.35 %
J_2	380.55	57.75 „	57.28 „

Die Löslichkeit wurde auf die Seite 345 beschriebene Weise bestimmt: 1 Teil Salz braucht 770 Teile Wasser von + 14° zur Lösung. Von kochendem Wasser braucht es etwa 50 Teile. Das spezifische Gewicht fand ich in zwei Versuchen zu 3.591 und 3.581 bei + 15.5°. Mittel 3.586. Molekularvolum 183.8.

Mefsbare Krystalle konnten nicht aus warmer Lösung, auch bei sehr langsamem Erkalten, gewonnen werden. Solche erhielt ich dagegen durch freiwilliges Verdunsten einer kalt gesättigten Lösung; die Krystalle waren zwar sehr klein, aber doch wohl ausgebildet mit glänzenden Flächen. Bei deren Messung fand ich:

Krystallsystem: rhombisch. $a:b:c = 0.993:1:1.552$.

Kombinationen: $\bar{P}\infty(101)$; $\breve{P}\infty(011)$; $\infty\bar{P}\infty(001)$.

Die Krystalle sind wie nahe tetragonale Pyramiden entwickelt; die Farbe ist hellgelb.

	Gemessen:	Berechnet:
$0\bar{1}1 : 011$	114° 25½′*	114° 25½′
$011 : 01\bar{1}$	65° 34½′*	65° 34½′
$01\bar{1} : 0\bar{1}\bar{1}$	114° 18′	114° 25½′
$0\bar{1}\bar{1} : 0\bar{1}1$	65° 40′	65° 34½′
$101 : 10\bar{1}$	65° 28′	65° 34½′
$10\bar{1} : 00\bar{1}$	58° 14½′	57° 31′
$10\bar{1} : \bar{1}0\bar{1}$	115° 1½′	114° 25½′.

Reaktionen. Eine kalt gesättigte Lösung wurde untersucht.

1. Chlorwasserstoffsäure: Rauchende Säure ruft einen geringen, krystallinischen Niederschlag hervor, verdünnte Säure fällt nicht sofort.

2. Salpetersäure erzeugt einen gelblich weifsen, krystallinischen Niederschlag.

3. Kieselfluorwasserstoffsäure: Nach 24 Stunden waren einige schöne, rektanguläre Tafeln ausgefallen.

4. Neutrales Kaliumchromat: Nach 24 Stunden waren einige schöne, schief abgeschnittene, prismatische Krystalle abgeschieden worden.

5. Kaliumbichromat erzeugt sofort einen orangefarbigen, krystallinischen Niederschlag; unter dem Mikroskope beobachtete man farnkrautähnliche Aggregate, die häufig zu Kreuzen und Sternen vereinigt erschienen.

6. Baryumdithionat: Nach 24 Stunden waren einige dicke Prismen ausgeschieden.

7. Natriumpyrophosphat fällt nicht.

8. Quecksilberchlorid: Ein weifsgelber Niederschlag, aus feinen, öfters zu Sternen vereinigten Nadeln bestehend, wurde hervorgerufen.

9. Kaliumquecksilberjodid gab zuerst einen hellgelben, krystallinischen Niederschlag, der wie das Pentaminjodojodid aussah. Nach zwei Stunden erschien ein eigentümlicher Niederschlag, der aus feinen Nadeln bestand, welche oft zu Besen vereinigt waren. Die Besen waren gewöhnlich zu zwei und zwei zusammengewachsen.

10. Ferricyankalium fällt nicht.

11. Ferrocyankalium fällt nicht.

12. Goldchlorid: Sofort entsteht ein gelbbrauner, mikrokrystallinischer Niederschlag.

13. Iridiumtrichlorid: Giebt sofort einen lederfarbigen, anscheinend amorphen Niederschlag, der unter dem Mikroskope krystallinisch erscheint; derselbe wird von konzentrierter Schwefelsäure nicht angegriffen.

14. Platinchlorid: Giebt sogleich einen rotbraunen, krystallinischen Niederschlag; unter dem Mikroskope entdeckt man dachziegelförmige Aggregate, die oft zu einem X vereinigt waren.

Über das Verhältnis des Salzes beim Erhitzen seiner Lösung wird künftig die Rede sein.

D. Pentaminnitratoverbindungen, $Jr(NH_3)_5NO_3X_2$.

Iridiumpentaminnitratonitrat, $Jr(NH_3)_5NO_3(NO_3)_2$.

Dies Salz ist schon von Claus, aber nicht in reinem Zustande, dargestellt.[1]

Ich habe das Salz durch Erhitzen des Aquopentaminnitrats auf 100° dargestellt. Umkrystallisiertes oder durch Salpetersäure gefälltes Salz erscheint als ein weifses, krystallinisches Pulver, das

[1] *Beiträge* etc. S. 91.

aus mikroskopischen, quadratischen Tafeln besteht. Mefsbare Krystalle konnte ich nicht erhalten. Die Lösung ist farblos. Beim Glühen verpufft das Salz unter Lichterscheinung. Es ist wasserfrei.

0.1296 g bei 100° getrockneten Salzes gaben 27.0 ccm Stickstoff bei + 14.4° und 746.5 mm Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N_8 112.24	24.17 %	24.31 %.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wurde das Salz mit kaltem Wasser übergossen und während drei Tage unter zeitweiligem Schütteln stehen gelassen. Ich fand, dafs 1 Liter Lösung 2.86 g Salz enthält und dafs 1 Teil Salz von 349 Teilen Wasser bei + 16° gelöst wird. Es bedarf etwa 40 Teile kochendes Wasser zur Lösung. — Das spezifische Gewicht fand ich gleich 2.515 bei + 18° und 2.506 bei + 19°. Mittel 2.510. Molekularvolum 185.0 bei + 18.5°.

Reaktionen. Eine kalt gesättigte Lösung des Nitratonitrats wurde mit den folgenden Reagenzen versetzt.

1. Salzsäure (rauchende): Sofort entsteht ein weifser, fein krystallinischer Niederschlag von mikroskopischen, quadratischen Tafeln (wahrscheinlich das Nitratochlorid).
2. Salpetersäure fällt sofort unverändertes Nitratonitrat.
3. Ammoniumoxalat erzeugt einen geringen, mikrokrystallinischen, weifsen Niederschlag.
4. Baryumdithionat giebt fast sogleich einen reichlichen, krystallinischen Niederschlag von kurzen Nadeln, die öfters zu X-förmigen Aggregaten vereinigt waren.
5. Natriumpyrophosphat fällt nicht.
6. Quecksilberchlorid fällt nicht.
7. Cyanquecksilber fällt nicht.
8. Ferricyankalium fällt nicht.
9. Ferrocyankalium fällt nicht.
10. Goldchlorid: Grofse, gelbe schief abgeschnittene Prismen fielen aus.
11. Platinchlorid erzeugt einen reichlichen Niederschlag von hellgelben, ausgezogen sechsseitigen Tafeln.
12. Chlorwasser färbt die Lösung violett.

Das Verhalten der Lösung beim Kochen wird unten bei den Aquopentaminverbindungen besprochen.

IV. Aquopentaminverbindungen.
$Jr(NH_3)_5OH_2X_3$.

Seite 336 ist erwähnt worden, dafs Aquopentaminchlorid beim Einwirken des Ammoniaks auf die Chlorverbindungen des Iridiums entsteht. Da aber die Isolierung des leichtlöslichen und wenig beständigen Aquopentaminchlorids aus dem Gemenge der verschiedenen, bei der fraglichen Reaktion gebildeten Körper Schwierigkeiten darbietet, so ist dieser Weg zur Gewinnung der Aquopentaminverbindungen nicht geeignet. Bei deren Darstellung bin ich daher von den Pentaminverbindungen ausgegangen, welche durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge in Aquopentaminhydrat, $Jr(NH_3)_5OH_2(OH)_3$ überführt worden sind. Über diese Reaktion habe ich schon S. 361 berichtet und dabei auch erwähnt, dafs man aus der Lösung des Aquopentaminhydrats auch die Salze durch starkes Übersättigen mit den entsprechenden Säuren ausfällen kann; um die Salze rein und in guter Ausbeute zu gewinnen, mufs dieses Ausfällen bei einer Temperatur stattfinden, die 0° nicht übersteigt. Übersättigt man bei gewöhnlicher Temperatur Aquopentaminhydrat z. B. mit Salzsäure, so wird zwar Aquopentaminchlorid ausgeschieden, aber nur in unbedeutender Menge, weil das Salz bei der eintretenden Temperatursteigerung gröfstenteils gelöst wird. Das ausgeschiedene Salz wird abgesogen und zuerst mit verdünnter Säure zur Entfernung der Natriumsalze, dann mit Alkohol zur Entfernung der Säure gewaschen. Sowohl die verdünnte Säure wie der Alkohol sollen eiskalt sein. Nähere Angaben finden sich bei den verschiedenen Salzen.

Iridiumaquopentaminchlorid, $Jr(NH_3)_5OH_2Cl_3$.

50 ccm einer Lösung des Aquopentaminhydrates, aus 5 g Pentaminchlorochlorid und Kalilauge bereitet, werden in einen kleinen Kolben gebracht und mit Eis und Kochsalz abgekühlt, bis ein Teil gefriert. Dann wird in Anteilen unter Umrühren 30 ccm rauchender 40%iger Salzsäure hinzugefügt, wodurch ein weifser, mikrokrystallinischer Niederschlag abgeschieden wird. Die Temperatur soll die ganze Zeit unter 0° gehalten werden. Weiterer Zusatz von Säure vermehrt keineswegs den Niederschlag; durch schwächere Säure wird die Ausbeute bedeutend herabgesetzt. Das ganze wird einige Zeit in Eis stehen gelassen, so dafs der Niederschlag vollständig wird. Darauf wird der Kolben ein wenig erwärmt, bis das Eis eben geschmolzen ist, worauf der Niederschlag schnell abfiltriert wird. Es

ist vorteilhaft, den Niederschlag auf eine WITT'sche Porzellanplatte abzusaugen, die mit einem Filterchen bedeckt ist; so geht die Filtration schnell von Statten. Verwendet man beim Filtrieren nicht die Saugpumpe, so mufs der kleine Trichter in einen gröfseren eingesteckt werden und in den Zwischenraum Eisstückchen gelegt werden. Wenn die Mutterlauge abgeflossen ist, wird das Salz einigemal mit eiskalter, 20%iger Salzsäure gewaschen, bis dafs es kaliumfrei ist (wird mit der Flamme geprüft) und dann mit eiskaltem Alkohol, bis die Säure entfernt worden ist. Dann saugt man während einer Weile Luft hindurch, wobei das Salz schnell trocken wird, besonders wenn man zuerst den Alkohol durch Äther verdrängt. Auf diese Art werden 3.7—4.2 g Aquopentaminchlorid gewonnen, was einer Ausbeute von 70—80% entspricht.

In dem salzsäurehaltigen Filtrate findet sich noch eine Quantität Aquopentaminchlorid; wird dieses Filtrat auf dem Wasserbade erwärmt, so geht das Aquopentaminsalz in Pentamin über, das vollständig abgeschieden und zurückgewonnen wird.

Wenn das verwendete Pentaminchlorochlorid nicht völlig rein gewesen ist, wird auch das Aquopentaminsalz nicht ganz rein, was daraus ersichtlich ist, dafs es mit Wasser eine braune Lösung giebt. Man reinigt es dann durch Lösen in wenig Wasser, Abkühlen der Lösung und Fällen mit gleichem Volume eiskalter, rauchender Salzsäure, wonach der Niederschlag unter eben angegebenen Vorsichtsmafsregeln abfiltriert wird.

Das Aquopentaminchlorid ist weifs und, wenn auf obige Weise bereitet, mikrokrystallinisch. Beim Abkühlen einer konz. Lösung mit Eis und Kochsalz wird das Chlorid in Form weifser, federförmiger, salmiakähnlicher Aggregate abgeschieden. Mefsbare Krystalle konnten nicht erhalten werden.

I. 0.4046 g zwischen Fliefspapier geprefstes Salz verloren nichts an Gewicht in der Luft oder während zwei Tage über Schwefelsäure, bei 100° aber in zwei Stunden 0.0181 g und dann nichts mehr.

II. 0.2138 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.1072 g Iridium.

III. 0.1957 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.0982 g Iridium.

	Berechnet:		Gefunden:	
Jr	193.1	47.95%	47.90	47.94%
H_2O	18.02	4.47 „		4.47%

1 Teil Salz erfordert nur zwischen 1.2 und 1.5 Teilen Wasser von Zimmertemperatur zur Lösung. Das spezifische Gewicht wurde in zwei Versuchen zu 2.474 und 2.41 bei + 15° gefunden. Mittel

2.473. Molekularvolum 162.8. Das molekulare Leitvermögen fand ich bei $+25°$:

v	μ
250	362.1
500	382.8
1000	399.5

Über die Reaktionen des Salzes und sein Überführen in Pentaminchlorochlorid durch Erhitzen in fester Form oder in Lösung werde ich später zusammen mit den Reaktionen der übrigen Aquopentaminsalze berichten.

Iridiumaquopentaminbromid, $Jr(NH_3)_5OH_2Br_3$.

50 ccm einer Lösung des Aquopentaminhydrates, das aus 5 g Pentaminchlorid bereitet war, werden auf die beim Aquopentaminchloride beschriebene Weise abgekühlt und mit 30 ccm 50%iger Bromwasserstoffsäure vorsichtig übersättigt. Ein reichlicher, mikrokrystallinischer, weifser Niederschlag entsteht; derselbe wird abgesogen und in bekannter Weise mit eiskalter, 5%iger Bromwasserstoffsäure gewaschen, bis das Bromkalium, und dann mit eiskaltem Alkohol bis auch die Säure entfernt worden ist. Man gewinnt so 5.4 g Aquopentaminbromid statt der berechneten Menge 6.7 g, somit eine ziemlich gute Ausbeute. Wenn das Filtrat erwärmt wird, fällt Pentaminbromobromid aus. Wünscht man das Aquopentaminbromid zu reinigen, so kann man es in kleinster Menge Wasser lösen, die Lösung mit Eis und Kochsalz abkühlen und mit dem gleichen Volum 50%iger Bromwasserstoffsäure fällen; das wieder abgeschiedene Bromid wird abgesogen, durch Alkohol säurefrei gewaschen und mittels eines Luftstroms getrocknet. 90% oder mehr werden wiedergewonnen.

Das Salz ist weifs mit gelber Nüance, krystallinisch; unter dem Mikroskope beobachtet man kleine, quadratische Tafeln. Mefsbare Krystalle habe ich nicht erhalten können.

I. 0.6191 g des lufttrockenen Salzes, welches über Schwefelsäure eine Spur Feuchtigkeit (0.0006 g) abgegeben hatte, verloren bei 100° 0.0209 g an Gewicht.

II. 0.2934 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.1098 g Iridium.

III. 0.3197 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.1156 g Iridium.

IV. 0.3040 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.3312 g Bromsilber.

	Berechnet:		Gefunden:	
Jr	193.1	36.01 %	36.17	36.16 %
H_2O	18.02	3.36 „	3.38	—
Br_3	239.85	44.73 „	44.81	—

Das Salz wird von etwa 4 Teilen Wasser bei Zimmertemperatur gelöst. — Ich fand das spezifische Gewicht zu 3.027 und 3.018 bei +20°. Mittel 3.022. Molekularvolum 177.4.

Iridiumaquopentaminjodid, $Jr(NH_3)_5OH_2J_3$.

20 ccm einer Lösung des Aquopentaminhydrates, das aus 2 g Pentaminchlorochlorid bereitet war, wurde abgekühlt und mit 15 ccm Jodwasserstoffsäure von spezifischem Gewicht 1.7 (52°/₀ige) versetzt. Die Säure war kurz vorher durch Phosphor entfärbt und im Wasserstoffstrom destilliert worden. Der entstandene weifse, mikrokrystallinische Niederschlag wurde abgesogen, zuerst mit eiskalter, 20°/₀iger Jodwasserstoffsäure und dann mit Alkohol gewaschen; durch den Alkohol wird Jod entfernt, falls das Salz darin gefärbt war; darauf wird das Salz durch einen Luftstrom oder mittels Fliefspapier getrocknet. Die Ausbeute ist besser als bei dem Chloride und dem Bromide. Ich erhielt 3.2 g statt die berechnete Menge 3.52 g, somit 90°/₀. Aus dem Filtrate wird beim Erwärmen Pentaminjodid abgeschieden, so dafs das Material vollständig zurückgewonnen wird.

Das gewonnene Krystallpulver ist weifs, mit schwacher, gelbbrauner Nüance; auch unter dem Mikroskope erscheint es nur undeutlich krystallinisch. Es kann durch Auflösen und erneutes Ausfällen gleichwie die zwei vorigen Salze gereinigt werden. Man erhält 90—95°/₀ wieder.

I. 0.7408 g zwischen Fliefspapier geprefstes Salz, das über Schwefelsäure eine Spur Feuchtigkeit abgegeben hatte, verlor bei 100° 0.0188 g an Gewicht. Hierbei wurde die Farbe rein gelb.

II. 0.2160 g wurden in kaltem Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefällt, wodurch 0.2229 g Jodsilber erhalten wurden.

III. Betreffend die Iridiumbestimmung siehe S. 365.

	Berechnet:		Gefunden:
Jr	193.1	28.53 °/₀	28.57 °/₀
H_2O	18.02	2.66 „	2.54 „
J_3	380.55	56.22 „	55.76 „

1 Teil Salz wird in etwa 15 Teilen Wasser gelöst. Ich fand das spezifische Gewicht zu 3.348 und 3.358 bei + 14°.0. Mittel 3.353. Molekularvolum 201.9.

Iridiumaquopentaminnitrat, $Jr(NH_3)_5OH_2(NO_3)_3$.

Eine Lösung des Aquopentaminhydrats wird mit Eis und Kochsalz gekühlt, bis ein Teil gefroren ist, und dann in Anteilen mit

dem gleichen Volum 30%iger Salzsäure versetzt. Ein reichlicher weifser, krystallinischer Niederschlag entsteht, welcher nach einiger Zeit abgesaugt wird und zuerst mit kalter 5%iger Salpetersäure und dann mit Alkohol gewaschen wird; darauf wird der Niederschlag durch einen Luftstrom oder mittels Papier getrocknet. Ich habe auch das Salz durch Fällen einer Aquopentaminchloridlösung mit Salpetersäure dargestellt. Das Chlorid wurde in 3 Teilen Wasser gelöst und die durch Eis gekühlte Lösung mit dem gleichen Volum eiskalter 30%iger Salzsäure versetzt. Der Niederschlag wird zuerst mit Salpetersäure derselben Stärke und dann mit Alkohol gewaschen. Das so gewonnene Nitrat wiegt ebenso viel wie das verwendete Chlorid, was einer Ausbeute von 95% entspricht. Das so dargestellte Salz war völlig chlorfrei.

Das Salz ist, wie schon erwähnt, weifs und mikrokrystallinisch. Unter dem Mikroskop erscheinen rechtwinklige Gebilde. Wenn zu seiner Lösung eine grofse Menge Salpetersäure gesetzt wird, fallen dagegen Nadeln heraus, welche wahrscheinlich das saure Nitrat darstellen. Beim Glühen verpufft es heftig unter Feuererscheinung.

I. 0.5076 g zwischen Fliefspapier getrocknetes Salz, das aus Aquopentaminhydrat und Salpetersäure bereitet worden war und über Schwefelsäure ein wenig Feuchtigkeit abgegeben hatte, verlor bei 100° 0.0197 g an Gewicht.

II. 0.3025 g aus Aquopentaminchlorid bereitetes exsiccatortrockenes Salz verloren bei 100° 0.0113 g an Gewicht.

III. Betreffend die Stickstoffbestimmung wird auf das Pentaminnitrat hingewiesen.

	Berechnet:		Gefunden:	
N_8	112.24	23.26 %	23.40 %	
H_2O	18.02	3.73 „	3.88	3.74 %

Das Salz erfordert etwa 10 Teile Wasser bei +17° zur Lösung. Ich fand das spez. Gewicht bei +17° zu 2.476, und in einem anderen Versuche bei +18° ebenfalls zu 2.476. Mittel 2.476. Molekularvolum 195.9.

Iridiumaquopentaminchloriridit, $Jr(NH_3)_5OH_2Cl_3 + JrCl_3$.

1 Teil Aquopentaminchlorid wird in 100 Teilen kalter, verdünnter Salzsäure und mit anderthalbmal der berechneten Menge Iridiumtrichlorid versetzt. Sofort entsteht ein gelbbrauner, pulveriger, augenscheinlich amorpher Niederschlag, der indes unter dem Mikroskop krystallinisch und aus rechtwinkligen Formen zusammengesetzt erscheint. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und dann in der Luft ge-

trocknet. In trockenem Zustand erscheint der Körper graugelb. Die berechnete Menge wird nicht erhalten. Das Doppelsalz ist in kaltem Wasser unlöslich und wird von konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen, wohl aber bei etwa 100°.

Das Salz enthält aufser dem vom Aquopentaminchlorid stammenden Wassermolekül auch, wie es scheint, mechanisch gebundenes Wasser, das erst bei 150° vollständig abgegeben wird.

0.1107 g des bei 150° getrockneten Salzes lieferten 0.0622 g Iridium oder 56.2 %. Für den Rückstand nach dem Trocknen: $Jr(NH_3)_5Cl_3 + JrCl_3$, berechnet sich 56.4 %.

Reaktionen der Aquopentaminsalze.

Die Lösungen der Salze zeigen neutrale Reaktion. Ich habe das Verhältnis aller unten erwähnten Reagenzien gegen eine 10 %ige Lösung des Aquopentaminchlorids geprüft. Aufserdem habe ich das Verhältnis des Bromids, Jodids und Nitrats gegen die Reagenzen geprüft, welche zur Unterscheidung der Pentamin- und Aquopentaminverbindungen am meisten geeignet sind, nämlich Baryumdithionat, Natriumpyrophosphat und Ferricyankalium.

1. Salzsäure: Fast sogleich wird das unveränderte Aquopentaminchlorid niedergeschlagen.

2. Salpetersäure: Sofort entsteht reichlicher Niederschlag des Nitrats.

3. Jodkalium: Eine konz. Jodkaliumlösung fällt auch beim Stehen nicht. Wird dagegen festes Jodkalium hinzugefügt, so entsteht sofort weifser, mikrokrystallinischer Niederschlag vom Jodid.

4. Kieselfluorwasserstoffsäure fällt nicht; Zusatz von Weingeist ruft einen weifsen Niederschlag hervor.

5. Ammoniumoxalat: Nach kurzer Weile fielen ästige, salmiakähnliche weifse Aggregate aus; unter dem Mikroskop erschienen rechtwinklige Formen.

6. Kaliumbichromat: Sofort entsteht reichlicher, schwarzer Niederschlag, der zuerst amorph und voluminös war, sich dann aber in ein mikrokrystallinisches Pulver umwandelte. Die Flüssigkeit wurde braun.

7. Baryumdithionat fällt nicht die Aquopentaminsalze.

8. Natriumphosphat fällt nicht, auch nicht nach Zusatz von Ammoniak.

9. Natriumpyrophosphat: Zuerst zeigte sich ein weifser, amorpher Niederschlag, welcher bei Zusatz von mehr Pyrophosphat gelöst wurde, worauf nach kurzer Weile glänzende, zerrissene

dünne Schuppen in solcher Menge erschienen, dafs die Flüssigkeit ganz gefüllt wurde. Bei verdünnterer Lösung sind die Krystalle viel besser ausgebildet; sie erschienen dann als sechseckige, dünne Tafeln, die mehr oder weniger regelmäfsig sein können und bisweilen völlig regulär, bisweilen wie sechsstrahlige Sterne aussehen. Alle Aquopentaminsalze verhalten sich auf gleiche Art.

10. Cyanquecksilber: Nach kurzer Weile entsteht reichlicher Niederschlag von flachen, farblosen, gewöhnlich fast rechtwinklig abgeschnittenen, sternförmig gruppierten Prismen.

11. Ferricyankalium: In verdünnterer Lösung reichlicher Niederschlag von rotbraunen, mikroskopischen, wohl ausgebildeten, sechsseitigen Prismen, die von Domen zugeschärft oder schief abgeschnitten und öfters zu schiefen Kreuzen oder Sternen verwachsen waren („augitische" Formen). Bei konz. Lösung waren die Krystalle dachziegelartig verwachsen. Alle vier Aquopentaminsalze verhalten sich ganz ähnlich, und diese Reaktion ist die schärfste zum Nachweis der Aquopentaminverbindungen.

12. Ferrocyankalium: Sofort fallen weifse, glänzende Nadeln in solcher Menge aus, dafs die Flüssigkeit fast erstarrt.

13. Goldchlorid erzeugt sofort Niederschlag von einem orangegelben, glänzenden Pulver, das aus sehr kleinen rhombischen Tafeln besteht.

14. Iridiumtrichlorid fällt das oben beschriebene Doppelsalz aus den Lösungen sämtlicher Aquopentaminverbindungen.

15. Iridiumtetrachlorid giebt sofort einen schmutzig grauen, amorphen Niederschlag.

16. Kaliumiridiumchlorid ruft sofort braungelben, amorphen Niederschlag hervor.

17. Platinchlorid giebt sofort einen reichlichen Niederschlag von gelben, glänzenden, flachen, zugespitzten Prismen.

18. Platinchlorid und verdünnte Schwefelsäure giebt sogleich einen reichlichen Niederschlag von glänzenden, dünnen, sechsseitigen, hellgelben Schuppen und auch Nadeln.

19. Chlor: Chlorwasser färbt die kalte Lösung intensiv violett.

Einwirkung des Erhitzens. Wird ein Iridiumaquopentaminsalz im festen Zustande auf 100° erhitzt, giebt es das Wassermolekül ab und geht in das entsprechende Pentaminsalz über. Es giebt sich dies dadurch kund, dafs das Salz nach dem Erhitzen weit schwerer löslich geworden ist und die Reaktionen der Pentaminsalze zeigt

(vergl. S. 356 f.). Besonders charakteristisch ist es, dafs die Lösung nicht mehr durch Natriumpyrophosphat und Ferricyankalium, wohl aber durch Baryumdithionat gefällt wird. Zwei der Pentaminsalze, und zwar das Jodojodid und das Nitratonitrat, sind eben durch Erhitzen der entsprechenden Aquopentaminsalze auf 100° dargestellt worden.

Auch wenn eine Lösung eines Aquopentaminsalzes erhitzt wird, entsteht Pentaminsalz. Wenn eine konz. Lösung eines Aquopentaminsalzes gekocht wird, giebt sich die eingetretene Reaktion zuerst dadurch kund, dafs aus der Lösung schon in der Wärme und noch mehr nach dem Erkalten das schwerlösliche Pentaminsalz krystallinisch abgeschieden wird. Prüft man die Lösung, woraus die Krystalle ausgefallen sind, so wird man finden, dafs sie von Baryumdithionat und auch von Natriumpyrophosphat und Ferricyankalium gefällt wird, woraus hervorgeht, dafs der Umsatz nicht vollständig ist. Diese Reaktion findet bei verschiedenen Salzen mit verschiedener Schnelligkeit statt. Aus Lösungen des Aquopentaminchlorids, -bromids und -nitrats fallen, schon wenn das Kochen nur einige Minuten gedauert hat, nach dem Erkalten die entsprechenden Pentaminsalze aus. Eine Lösung von 1 Teil Aquopentaminjodid in 50 Teilen Wasser schied dagegen nach halbstündigem Kochen kein Pentaminjodid aus, wohl aber, wenn das Kochen eine Stunde dauerte.

Diese Reaktion ist umkehrbar, indem auch die Pentaminsalze beim Kochen mit Wasser teilweise in Aquopentaminsalze übergehen. Am leichtesten geschieht dies bei dem Nitrate. Kocht man eine Lösung des Pentaminnitrats eine Stunde lang, so beobachtet man, dafs die Löslichkeit des Salzes bedeutend vermehrt worden ist, so dafs die Lösung stark eingeengt werden kann, ohne dafs Pentaminnitrat ausfällt. Mit Ferricyankalium und Natriumpyrophosphat werden recht reichliche Niederschläge erhalten, mit Baryumdithionat dagegen nur ein unbedeutender, woraus ersichtlich ist, dafs das Salz gröfstenteils in Aquopentaminsalz überführt worden ist. Das Pentaminbromid und -jodid lassen sich schwieriger in Aquopentaminsalz umwandeln. Beim Pentaminchlorid habe ich dieselbe Umwandlung schon bei gewöhnlicher Temperatur wahrgenommen. Eine gesättigte Lösung dieses Salzes, die während drei Monate bei Zimmertemperatur gestanden hatte, gab nach dieser Zeit mit Ferricyankalium und Natriumpyrophosphat deutliche, wenn auch geringe Niederschläge.

Aus obigem geht hervor, dafs ein Pentaminsalz und das ent-

sprechende Aquopentaminsalz in Lösung sich in einer beweglichen Gleichgewichtslage befinden:

$$Jr(NH_3)_5X_3 + H_2O \rightleftarrows Jr(NH_3)_5OH_2X_3.$$

Die relativen Mengen hängen, bei erreichtem Gleichgewicht, von der Temperatur und der Konzentration ab, wie dies schon von anderer Seite hervorgehoben worden ist.[1]

V. Hexaminverbindungen,

$$Jr(NH_3)_6X_3.$$

Hexaminverbindungen werden durch energische Einwirkung des Ammoniaks auf Pentaminverbindungen erhalten.

Zuerst versuchte ich dieselben durch Einwirkung von starkem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei Wasserbadhitze darzustellen. So erhitzte ich 1 g Pentaminchlorochlorid mit 20 ccm 25 $^0/_0$igem Ammoniak während 30 Stunden. Ein Drittel des Chlorids blieb ungelöst; die ammoniakalische Lösung wurde zur Trockne verdampft und der Rückstand während einiger Zeit zur Zerstörung des entstandenen Aquopentaminchlorids erhitzt. Der erhitzt gewesene Rückstand wurde in Wasser gelöst und so durch Natriumpyrophosphat und Ferricyankalium gefällt, woraus hervorgeht, dafs Hexaminchlorid wirklich gebildet worden ist. Die Hauptmenge des Rückstandes bestand jedoch aus Pentaminchlorochlorid, wovon 90 $^0/_0$ wieder gewonnen wurden; somit waren höchstens 10 $^0/_0$ des Ausgangsmaterials in Hexaminchlorid überführt worden. Wenn Aquopentaminchlorid auf dieselbe Weise mit Ammon erhitzt wurde, so wurde keine bessere Ausbeute erzielt.

Ich prüfte auch die Einwirkung noch stärkeren Ammoniaks, welches ich erhielt durch völlige Sättigung des 25 $^0/_0$igen, durch Eis und Kochsalz gekühlten Ammoniaks. Das so gewonnene Ammoniak dürfte etwa 50 $^0/_0$ig gewesen sein; in einem Platinkolben, der durch einen festgeklemmten Kork geschlossen wurde, liefs ich dieses starke Ammoniak auf Aquopentaminchlorid einwirken. Die Einwirkung dauerte einige Tage und die Temperatur war gewöhnliche Zimmertemperatur, d. h. etwa 20° über den Kochpunkt des Ammoniaks. Hexaminchlorid wurde jedoch nicht gebildet.

Durch Verwendung eines ULLMAN'schen Ofens[2] habe ich ohne Gefahr das Ammon bei Temperaturen über 100° einwirken lassen,

---

[1] KURNAKOW, *Diese Zeitschr.* (1894) 8, 114.
[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* (1894) 27, 379.

und nach ein paar Versuchen fand ich, dafs man auf folgende Art bequem und sicher Hexaminverbindungen mit sehr guter Ausbeute darstellen kann.

In einem etwa 40 ccm fassenden Glasrohre von passender Art werden 2 g Pentaminchlorochlorid und 20 ccm 25 $^0/_0$iges Ammon eingetragen, worauf das Rohr zugeschmolzen wird. Das Stahlrohr des Ofens erlaubte nicht gröfsere Glasröhren zu verwenden; da der Ofen zwei Stahlrohre besitzt, kann man jedoch gleichzeitig zwei Glasrohre einführen. Die Röhren werden während 48 Stunden auf 140^0 erhitzt. Wenn die Glasröhren herausgenommen werden, sind sie stark angegriffen, warum es nicht rätlich erscheint, dieselben wiederum zu benutzen. Nur eine ganz belanglose Quantität Pentaminchlorochlorid oder gar nichts bleibt in den Röhren unangegriffen zurück. Wenn dieselben erkaltet sind, fallen grofse Krystalle des Hexaminchlorids aus.

Der Inhalt von vier Röhren, also 8 g Pentaminchlorochlorid entsprechend, wurde auf einmal verarbeitet. Die ammonakalische Flüssigkeit wurde verdampft, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war; dann wurde etwas Salzsäure hinzugefügt und zur Trockne verdampft. Hierbei wurde die aus dem Glase stammende Kieselsäure entfernt. Der trockene Rückstand wurde ein paar Stunden auf dem Wasserbade verdampft, um das Aquopentaminchlorid zu zersetzen. Darauf wurde dieser Rückstand mit warmem Wasser ausgelaugt. Die so gewonnene Lösung, welche Hexaminchlorid und etwas Pentaminchlorid enthielt, wurde nach dem Erkalten mit überschüssigem Natriumpyrophosphat gefällt. Hierbei fällt Iridiumhexamin-Natriumpyrophosphat als ein voluminöser Niederschlag von dünnen glänzenden Schuppen aus. Derselbe wird auf ein gewöhnliches Filtrum genommen und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat chlorfrei abläuft.

Das Pyrophosphat wird darauf in ein Becherglas gebracht und mit 100 ccm Wasser übergossen, worauf Salzsäure vorsichtig hinzugefügt wird, bis der Niederschlag eben gelöst wird. Das Hexaminchlorid wird hierdurch nicht abgeschieden, denn es wird ohne Schwierigkeit von verdünnter Salzsäure gelöst. Darauf wird das gleiche Volum gewöhnlicher, 30 $^0/_0$iger Salpetersäure zugegeben. Dann entsteht ein weifser, ziemlich voluminöser, mikrokrystallinischer Niederschlag von Hexaminnitrat, das abgesogen und mit 15 $^0/_0$iger Salpetersäure gewaschen wird, bis dafs Chlor, Natrium und Pyrophosphorsäure entfernt worden sind. Darauf wird die Salpeter-

säure mittels Alkohol verdrängt und der Niederschlag durch einen Luftstrom getrocknet. Um das Trocknen zu beschleunigen, ist es zweckmäfsig, zuerst einige mal mit Äther zu waschen.

Auf oben beschriebene Weise gewann ich aus 8 g Pentaminchlorochlorid 8.9 g reines Hexaminnitrat statt der berechneten Menge 10 g. Die Ausbeute beträgt somit fast 90 %. Das Nitrat hat mir als Ausgangsmaterial bei der Darstellung übriger Salze gedient.

Iridiumhexaminchlorid, $Jr(NH_3)_6Cl_3$.

Eine Lösung des Hexaminnitrats giebt mit Salzsäure einen gar nicht vollständigen Niederschlag von Chlorid. Dieses Salz stellte ich durch Abdampfen einer Lösung des Nitrats mit verdünnter Salzsäure dar. 3 g Hexaminnitrat wurden mit 30 ccm 20%iger Salzsäure übergossen und auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft; dies wurde noch dreimal wiederholt. Die Lösung wurde etwas rotbraun und der Rückstand war braun gefärbt, woraus hervorgeht, dafs ein Teil des Salzes zersetzt worden war und Iridiumchlorid entstanden war. Nach viermaligem Verdampfen mit Salzsäure enthielt das Salz keine Salpetersäure und auch nicht Salmiak in nachweisbarer Menge. Eine Probe wurde leicht in kaltem Wasser gelöst mit Ausnahme einer kleinen Quantität eines unlöslichen graugelben Doppelsalzes, das aus Hexaminchlorid und dem gebildeten Iridiumtrichlorid entstanden war. Die Wasserlösung wurde nicht vom gleichen Volum 20%iger Salzsäure gefällt, woraus hervorgeht, dafs kein Pentaminchlorochlorid gebildet worden war (vergl. S. 343).

Das grobkrystallinische Salzgemisch wurde mit 50 ccm kaltem Wasser ausgelaugt; ich erhielt dabei eine ganz farblose Lösung, während die kleine Menge des graugelben Doppelsalzes ungelöst zurückblieb. Die kaltwässerige Lösung wurde auf 30 ccm konzentriert, durch Eis abgekühlt und in 40 ccm eiskalte, rauchende Salzsäure gegossen. Ein reichlicher weifser, mikrokrystallinischer Niederschlag entstand, der nach einigen Stunden abgesogen und nach einander mit eiskalter Salzsäure, Alkohol und Äther gewaschen wurde. Sein Gewicht betrug 1.8 g statt berechnet 2.5 g; der Verlust rührte zum geringen Teil von der Zersetzung des Hexaminnitrats her, hauptsächlich aber davon, dafs Salzsäure nicht vollständig das Hexaminchlorid auszufällen vermag. Aus dem Filtrate kann der fehlende Anteil nach dem Verdampfen zurückgewonnen werden.

Unter dem Mikroskope beobachtet man bei dem gefällten Salze verschiedene Formen, worunter rhombische Tafeln öfters vorkommen.

Beim Umkrystallisieren erhält man das Salz in Form grofser, farbloser, flacher, sechsseitiger Prismen oder Tafeln mit Domen und Pyramiden. Sowohl das gefällte als das umkrystallisierte Salz ist wasserfrei.

Lufttrockenes, gefälltes oder krystallisiertes Salz verliert nur eine Spur an Gewicht bei 100°.

I. 0.2233 g des bei 100° getrockneten Salzes gaben 0.1072 g Iridium. Die beim Glühen gebildeten Salmiakdämpfe wurden in einem mit Wasser gefüllten Absorptionsgefäfs aufgefangen, wonach der Chlorgehalt durch Titration bestimmt wurde. Besondere Vorsichtsmafse wurden genommen, damit die Kohlensäure und der Wasserstoff keinen Chlorwasserstoff enthalten möchten. 16.8 ccm $^1/_{10}$ normaler Silbernitratlösung wurden verbraucht.

II. 0.1459 g trockenes Salz gaben 25.7 ccm Stickstoff bei +12° und 761 mm Druck.

	Berechnet:		Gefunden:
Jr	193.1	48.06 %	48.01 %
N_6	84.18	20.95 „	21.13 „
Cl_3	106.35	26.47 „	26.67 „
H_{18}	18.14	4.52 „	—
	401.77	100.00 %	

1 Teil Salz braucht 4.5 bis 5 Teilen Wasser zur Lösung. Das spez. Gewicht fand ich zu 2.434 und 2.433 bei +15.5°. Mittel 2.4335. Molekularvolum 165.1.

Bei der Messung der Krystalle fand ich, dafs das Salz, welches monosymmetrisch ist, mit dem von KLEIN untersuchten Luteokobaltchlorid[1] so nahe übereinstimmt, dafs eine Neuberechnung der krystallographischen Konstanten des Salzes nutzlos erschien, umsomehr, weil meine Messungen an einem einzigen Individuum ausgeführt worden sind. Ich benutze daher die von KLEIN berechneten Axenverhältnisse, Axenwinkel und übrigen Winkel. Letztere gebe ich abgerundet wieder und führe, wie gewöhnlich, die Supplemente an, während KLEIN die wahren Winkel angiebt.

Krystallsystem: monosymmetrisch. $a:b:c = 0.5843:1:0.6502$. $\beta = 57° 31'$.

Kombinationen: $P(111)$; $0P(001)$; $P\infty(101)$; $\infty P\infty(010)$ $2P\infty(021)$; $\infty P\infty 3(013)$; $^1/_2 P(112)$.

Die Krystalle sind gewöhnlich tafelförmig nach der Basis. Zwillinge kommen häufig vor. Die Krystalle sind farblos.

---

[1] *Lieb. Ann.* (1873) **166**, 188.

	Gemessen:	Von Klein berechnet:
$1\bar{1}2 : 1\bar{1}1$	32° 16′	31° 54′
$001 : 1\bar{1}1$	70° 2′	69° 42′
001 : 010	90° 30′	90°
010 : 021	41° 40′	42° 20′
001 : 021	47° 50′	47° 40′
$001 : \bar{1}01$	67° 3′	66° 48′
$001 : 11\bar{1}$	69° 45′	69° 42′
001 : 013	72° 20′	72° 30′

Das molekulare Leitvermögen fand ich bei +25°:

v	μ
250	395.4
500	424.5
1000	438.4

Von den Reaktionen dieser und der übrigen Hexaminsalze wird unten die Rede sein.

Iridiumhexaminhydrat, $Jr(NH_3)_6(OH)_3$.

Hexaminchlorid wurde einige Minuten mit wenig Wasser und zwei- bis dreimal der berechneten Menge frisch gefälltem und ausgewaschenem Silberoxyd zerrieben. Chlorsilber wird abgeschieden. Nachdem dieses und überschüssiges Silberoxyd entfernt worden ist, erhält man ein farbloses, stark alkalisches Filtrat, das eine Lösung des Hexaminhydrats darstellte. Es ist dies z. B. daraus ersichtlich, dafs die Lösung beim Übersättigen mit Jodwasserstoffsäure einen Niederschlag von Hexaminjodid giebt (siehe unten).

Das Hexaminhydrat treibt in der Kälte Ammoniak aus den Ammoniumsalzen aus. Aus Aluminium- und Zinksalzen fällt es Metallhydrate, die im Überschusse des Fällungsmittels löslich sind. Die Lösung des Hydrats trocknet an der Luft zu einer krystallinischen Kruste des Karbonats ein; unter dem Mikroskop erscheint dieses Salz als sechsseitige Tafeln.

Iridiumhexaminbromid, $Jr(NH_3)_6Br_3$.

Dieses Salz stellte ich durch Fällen der Lösung des Nitrats mit Bromwasserstoffsäure dar. 1 g Hexaminnitrat wurde in 70 ccm Wasser gelöst und dann 10 ccm 50%iger Bromwasserstoffsäure zugefügt. Ein rein weifser, glänzender, krystallinischer Niederschlag entstand. Derselbe wurde abgesogen und mit verdünnter Bromwasserstoffsäure, Alkohol und Äther gewaschen und dann durch einen

Luftstrom getrocknet. So wurden 1.03 g Bromid statt berechnet 1.11 g gewonnen.

Unter dem Mikroskope erschienen isodiametrische, sechsseitige Tafeln, welche fast regulär aussahen. Beim Umkrystallisieren erhielt ich farblose, flache, sechsseitige Prismen mit Domen und Pyramiden, die dem Hexaminchloride ähnelten. Das Salz ist wasserfrei.

Das lufttrockene Salz verlor nichts an Gewicht bei 100°.

I. 0.2889 g gaben 0.1044 g Iridium.

II. 0.2036 g gaben nach dem Schmelzen mit Soda 0.2134 g Bromsilber.

		Berechnet:	Gefunden:
Jr	193.1	36.08 %	36.14 %
Br_3	239.85	44.81 „	44.60 „

1 Teil Salz erfordert 28—30 Teile Wasser zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Das spez. Gewicht fand ich in zwei Versuchen zu 2.942 und 2.942 bei +15.5°. Mittel 2.942. Molekularvolum 181.9.

Iridiumhexaminjodid, $Jr(NH_3)_6J_3$.

Dies Salz erhält man nicht rein, wenn man eine Lösung des Nitrats mit Jodwasserstoffsäure fällt. Der dabei entstandene Niederschlag ist nitrathaltig. Bei der Analyse desselben fand ich 29.34 % Iridium und 51.86 % Jod, während dafs die berechneten Zahlen 28.57 und 56.30 % sind. Das Nitrat enthält 40.10 % Iridium. Ich stellte daher das Jodid durch Übersättigen des Hexaminhydrats durch farblose Jodwasserstoffsäure vom spez. Gew. 1.7 dar. So viel Säure wurde zugesetzt, dafs das Gemisch etwa 10 % Jodwasserstoffsäure enthielt. Ein ziemlich voluminöser Niederschlag entstand, der abgesogen und mit Alkohol gewaschen wurde. Die Ausbeute ist gut.

Das Krystallpulver ist weifs und erscheint unter dem Mikroskope als sehr kleine, sechsseitige Tafeln und daneben Oktaëdern oder Aggregate solcher. Beim Umkrystallisieren erhält man es in Form gelblicher, glänzender Krystalle, die aus drei- und sechsseitigen Tafeln nebst Pyramiden mit oder ohne Prismaflächen bestehen. Das Salz ist wasserfrei. Beim Glühen entweichen Joddämpfe.

Das lufttrockene Salz verliert nichts an Gewicht bei 100°.

0.2502 g gaben nach dem Lösen in Wasser und Fällen mit Silbernitrat 0.2608 g Jodsilber.

		Berechnet:	Gefunden:
J_3	380.55	56.30 %	56.32 %

1 Teil Salz wird in 91 Teilen Wasser bei +18° gelöst. Das spez. Gewicht fand ich in zwei Versuchen zu 3.288 und 3.294; die Versuchstemperatur war in beiden Fällen +16.5°. Mittel 3.291. Molekularvolum 205.4.

Iridiumhexaminnitrat. $Jr(NH_3)_6(NO_3)_3$.

Wie dies Salz gewonnen, ist schon S. 378 erwähnt. Aus seiner Lösung durch Salpetersäure gefällt, bildet es mikroskopische, quadratische Tafeln und Aggregate solcher. Beim Umkrystallisieren erhält man millimetergrofse Krystalle von quadratischen Tafeln, die oft durch verschiedene Pyramiden zugeschärft sind. Beim Erhitzen verpuft das Salz unter Erglühen. Seine Lösung wird fast vollständig von Salpetersäure gefällt. Werden zur Lösung des Nitrats 4 Volumen konz. Salpetersäure gesetzt und der zuerst erschienene Niederschlag durch gelindes Erwärmen gelöst, so scheidet sich nach einer Weile ein voluminöser Niederschlag aus, der aus feinen, langen Prismen besteht, welche oft zu Sternen oder schiefen Kreuzen mit Winkeln von 60° vereinigt sind. Sie stellen wahrscheinlich ein saures Nitrat dar. Das Salz ist wasserfrei.

Das lufttrockene Salz verlor bei 100° eine Spur an Gewicht.
0.1124 g gaben 24.6 ccm Stickstoff bei +13° und 761 mm Druck.

		Berechnet:	Gefunden:
N_9	126.27	26.22 %	26.16 %

1 l der bei +14° gesättigten Lösung des Salzes enthält 16.5 g Salz und 1 Teil Salz ist bei der genannten Temperatur in 59 Teilen Wasser löslich. Das spez. Gewicht fand ich zu 2.396 und 2.393 bei +15.0°. Mittel 2.395. Molekularvolum 201.0.

Die Krystallform habe ich untersucht und fand dabei:

Krystallsystem: tetragonal. $a : b = 1 : 1.042$.

Kombinationen: $0P(001)$; $P(111)$; $3P(331)$. Die Krystalle sind farblos.

	Gemessen:	Berechnet:
001 : 111	55° 51′*	55° 51′
111 : 331	21° 35′	21° 25′
$33\bar{1}$: $11\bar{1}$	21° 22′	21° 25′
$11\bar{1}$: $00\bar{1}$	55° 43′	55° 51′
$00\bar{1}$: $\bar{1}1\bar{1}$	55° 56′	55° 51′
$\bar{1}1\bar{1}$: $\bar{3}3\bar{1}$	21° 33′	21° 25′

Mit dem Luteokobaltnitrat isomorph.[1]

---

[1] F. Rose, *Untersuchungen über ammoniakalische Kobaltverbindungen* (Heidelberg 1871), Seite 51. Die Messung ist von Klein ausgeführt worden.

Iridiumhexaminferricyanid, $Jr(NH_3)_6Fe(CN)_6$.

Diese charakteristische Verbindung habe ich dargestellt durch Lösen von 1 Teil Hexaminchlorid in 50 Teilen Wasser, Zusetzen von 2 Volumen rauchender Salzsäure und dann einer Lösung von $1^1/_2$ Teilen Ferricyankalium. Nach einiger Zeit beginnt das gesuchte Salz auszufallen; nach 24 Stunden wird der orangerote krystallinische Niederschlag abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. 95 % der berechneten Menge werden gewonnen.

Unter dem Mikroskop beobachtet man, dafs das Salz aus scharf ausgebildeten „augitischen“ Formen besteht, d. h. die Krystalle bilden ziemlich flache, vier- oder sechsseitige Prismen, die schief abgeschnitten oder durch zwei Flächen zugeschärft sind. Das Salz ist in kaltem Wasser so schwer löslich, dafs das Waschwasser nicht gefärbt wird und, wenn die Waschung vollendet, nicht durch Silbernitrat gefällt wird. Das Salz ist wasserfrei.

Das lufttrockene Salz verlor nichts an Gewicht bei 100°.
0.1060 g lieferten 29.8 ccm Stickstoff bei +16° und 758 mm Druck.

		Berechnet:	Gefunden:
N_{12}	168.36	33.17 %	33.12 %

Iridiumhexaminchloroiridit, $Jr(NH_3)_6Cl_3 + JrCl_3$.

1 Teil Hexaminchlorid wurde in 400 Teilen kochender, verdünnter Salzsäure gelöst; zu dieser Lösung wurde eine warme, verdünnte Lösung gefügt, die anderthalbmal die berechnete Menge Iridiumtrichlorid enthielt. Sofort fiel ein reichlicher, amorpher, lederfarbiger Niederschlag aus, der beim fortgesetzten Erhitzen weniger voluminös wurde. Das ganze wurde eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wobei der Niederschlag sich recht gut absetzte. Er wurde abfiltriert und nach einander mit kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Die berechnete Menge wird erhalten.

In trockenem Zustande ist der Körper graugelb und pulverig.

Bei 200maliger Vergröfserung werden kleine quadratische Tafeln wahrgenommen, die oft zu rechtwinkeligen Kreuzen vereinigt sind. Das Salz ist in kaltem Wasser ganz unlöslich. Durch konzentrierte Schwefelsäure wird es zuerst bei 190° angegriffen. Beim Kochen mit konz. Schwefelsäure entsteht eine klare, hellgelbe Lösung.

Das Salz ist mit dem Pentaminchlorochloiridit isomer: $Jr(NH_3)_6Cl_3 + JrCl_3 = 2Jr(NH_3)_3Cl_3$.

Es enthält, gleichwie das Pentaminchloro- und das Aquopentaminchloroiridit, ein wenig Wasser, das erst bei 150° vollständig

weggeht. Das Wasser scheint nur mechanisch gebunden zu sein, da seine Menge keiner bestimmten Formel entspricht, und da es aufserdem schon bei 100° zum Teil weggeht.

0.2180 g des getrockneten Salzes lieferten 0.1195 g Iridium.

	Berechnet:	Gefunden:
Jr	55.08 %	54.82 %

Reaktionen der Hexaminsalze.

Alle löslichen Salze reagieren neutral. Bei der Untersuchung ihres Verhalten zu verschiedenen Reagenzen verwendete ich hauptsächlich eine 5%ige Lösung des Chlorids und eine gesättigte Lösung des Nitrats. Die charakteristischen Reagenzen: Baryumdithionat, Natriumphosphat mit Ammoniak, Natriumpyrophosphat und Ferricyankalium habe ich auf sämtliche Salze geprüft. Die folgenden Ergebnisse wurden beim Chloride beobachtet; wenn das Nitrat sich etwas verschieden verhielt, wird besonders erwähnt.

1. Salzsäure. Konz. Salzsäure fällt sofort, verdünnte nach einer Weile, beide unvollständig.

2. Salpetersäure. Gewöhnliche, 30%ige Säure fällt das Nitrat sofort und fast vollständig, wie schon S. 382 erwähnt.

3. Bromwasserstoffsäure schlägt das Bromid nieder; mit Bromkalium wird ein unvollständiger Niederschlag erzeugt.

4. Jodkalium. Nach kurzer Zeit reichlicher Niederschlag von Jodid. Mit konz. Jodwasserstoff wird der Niederschlag vollständiger, aber die Krystalle schlechter ausgebildet.

5. Kieselfluorwasserstoffsäure. Ein Gemenge von sehr kleinen, farblosen, isodiametrischen Krystallen und langen, dünnen, zugespitzten Prismen fiel aus. Aus einer fünfmal verdünnteren Lösung wurden nur Krystalle der erstgenannten Art erhalten.

6. Ammoniumsulfat fällt nicht.

7. Ammoniumoxalat. Nach Umrühren entstand ein reichlicher Niederschlag von farblosen Oktaëderaggregaten.

8. Neutrales Kaliumchromat. Nach dem Umrühren entstand ein glänzender, hellgelber Niederschlag von Nadeln, welche unter dem Mikroskop als lange, sechsseitige, durch mehrere Flächen zugespitzte Prismen erschienen. Aus der Lösung des Nitrats scheiden sich Oktaëder aus, die bisweilen an der Basis abgestumpft sind.

9. Kaliumbichromat. Sofort entstand orangeroter Niederschlag; unter dem Mikroskop wurden Aggregate parallel verwachsener Prismen beobachtet.

10. Baryumdithionat. Bald reichlicher Niederschlag von flachen, breiten, auf eigentümliche Weise gestreiften Blättern, die gewöhnlich am einen Ende senkrecht abgeschnitten, am anderen zugespitzt waren. Sie waren im Überschufs des Fällungsmittels löslich. Aus der Lösung des Nitrats werden besenförmige Aggregate von Nadeln ausgefällt, die ebenfalls im Überschufs des Fällungsmittels löslich sind. Aus den Lösungen des Bromids und des Jodids fielen Nadeln aus, die durch überschüssiges Dithionat nur schwierig gelöst wurden.

11. Natriumphosphat fällt nicht, wird aber Ammoniak in hinlänglicher Menge hinzugefügt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag, der zuerst feinpulverig und amorph ist, sich aber bald in gewöhnliche, senkrecht abgeschnittene Nadeln umsetzt. Alle Hexaminsalze verhalten sich auf dieselbe Weise.

12. Natriumpyrophosphat. Zuerst entsteht ein reichlicher Niederschlag, der durch weiteren Zusatz des Fällungsmittels gelöst wird, um nach kurzer Zeit als reichlicher Niederschlag von dünnen, glänzenden, unregelmäfsig zerrissenen Schuppen wieder zu erscheinen. Aus sehr verdünnten Lösungen werden schöne, isodiametrische, sechsseitige Tafeln abgeschieden. Alle Hexaminsalze verhalten sich ähnlich.

13. Quecksilberchlorid erzeugt sofort einen reichlichen, weifsen Niederschlag, der unter dem Mikroskop als Aggregate kleiner Nadeln erschien.

14. Cyanquecksilber fällt nicht.

15. Ferricyankalium. Die Reaktion kann auf verschiedene Weise erscheinen. Wird Ferricyankalium zur neutralen Lösung des Chlorids gefügt, so entsteht ein reichlicher Niederschlag von feinen Nadeln; unter dem Mikroskope beobachtet man, dafs sie häufig parallel verwachsen sind. Wird dagegen die Chloridlösung zuerst mit 2 Volumen rauchender Salzsäure vermischt, so entsteht der Niederschlag erst nach einiger Zeit und dann in Form der orangeroten, scharf ausgebildeten, „augitischen" Kryställchen, die auf Seite 383 beschrieben worden sind. Alle Hexaminsalze verhalten sich ähnlich.

16. Ferrocyankalium. Sofort wird ein weifser, reichlicher Niederschlag gebildet, der aus mikroskopischen, isodiametrischen Krystallen besteht.

17. Goldchlorid ruft sogleich reichlichen, hochgelben Niederschlag hervor, unter dem Mikroskop beobachtet man stabförmige

oder ästige Aggregate kleiner, isodiametrischer Krystalle, worunter einzelne sechsseitige Tafeln vorkommen.

18. Iridiumtrichlorid fällt sogleich das Seite 383 beschriebene lederfarbige Doppelsalz aus.

19. Iridiumtetrachlorid erzeugt sofort einen reichlichen, braunen, kaum krystallinischen Niederschlag.

20. Platinchlorid giebt sogleich einen reichlichen, chamoisgelben Niederschlag von kleinen, mikroskopischen, kurzen Prismen.

21. Platinchlorid und Schwefelsäure erzeugt sogleich einen reichlichen, glänzenden, hellchamoisfarbigen Niederschlag von mikroskopischen, unregelmäſsigen, dünnen Blättern. Aus verdünnteren Lösungen wurden schöne, reguläre, sechsseitige Tafeln erhalten.

22. Chlorwasser erzeugt violette Färbung.

(Fortsetzung folgt.)

Bei der Redaktion eingegangen am 15. August 1895.

Eine neue Methode zur quantitativen Trennung von Brom und Chlor.[1]

Von

Stefan Bugarszky.

(Vorgelegt der k. ungar. Akademie der Wissenschaften vom o. M. und Klassenpräsidenten Carl von Than am 20. Mai 1895.)

In den letzten Jahren sind zahlreiche Arbeiten über die quantitative Trennung von Chlor und Brom erschienen.

Vortmann[2] dampft zu diesem Zwecke das Bromid-Chloridgemisch wiederholt mit Bleisuperoxyd und Essigsäure ein, und entfernt auf solche Weise das Brom, während das Chlorid zurückbleibt.

Berglund[3] reduziert das Brom — bei gewöhnlicher Temperatur — mit Kaliumpermanganat und Kaliumhydrosulfat und überführt es durch einen Luftstrom in Natronlauge.

Dechan[4] benutzt zu demselben Zwecke Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure, destilliert das Brom in Jodkaliumlösung und bestimmt es jodometrisch.

Weiss[5] läfst bei 50—60° C. Kaliumpermanganat und Ferrosulfat einwirken, damit nur das Brom reduziert werde und das Chlorid unzersetzt bleibe.

White[6] wendet zu diesem Zwecke Kaliumpermanganat und Aluminiumsulfat an und destilliert das Brom im Kohlensäurestrom in Jodkalium über, erhält jedoch nie die gesamte Brommenge.

Schierholz[7] läfst, um auch die letzten Spuren des Broms frei zu machen, in einem von ihm zu diesem Zwecke konstruierten, ganz aus Glas gefertigten Apparate gegen Ende der Reaktion ein

---

[1] Aus dem chem. Laboratorium der k. ungar. tierärztlichen Akademie in Budapest.

[2] *Monath. Chem.* (1882) **3**, 510, ferner *Zeitschr. anal. Chem.* (1886) **25**, 172.

[3] *Zeitschr. anal. Chem.* (1885) **24**, 184.

[4] *Journ. chem. Soc.* (1886) **49**, 682.

[5] *Repert. anal. Chem.* **5**, 238.

[6] *Chem News* (1888) **57**, 283 und **58**, 229.

[7] *Monatsh. Chem.* (1892) **13**, 1.

wenig verdünnte Schwefelsäure zufliefsen, und überführt das Brom in verdünntes Ammoniak.

In neuester Zeit haben sich folgende Analytiker mit der Frage der Bestimmung von Brom neben Chlor beschäftigt: JANNASCH und ASCHOFF,[1] FRIEDHEIM und R. J. MEYER,[2] und ENGEL.[3]

JANNASCH und ASCHOFF verwenden Kaliumpermanganat und Essigsäure, leiten das freigewordene Brom in alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung und bestimmen in dieser das Brom gravimetrisch.

FRIEDHEIM und MEYER reduzieren das Brom mit Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure, modifizieren jedoch teilweise die von DECHAN vorgeschriebenen Konzentrationsverhältnisse.

ENGEL trennt das Brom und Chlor mittels Ammoniumpersulfat, welches beim Erwärmen auf 80—90° die Bromide — unter Bromentwickelung — zersetzt, während es auf die Chloride ohne Wirkung ist. Das ausgeschiedene Brom leitet ENGEL in eine Lösung von schwefliger Säure, und bestimmt in dieser das Brom, nachdem der Überschufs von SO_2 verjagt wurde, gewichtsanalytisch.

Alle diese verschiedenen Methoden verfolgen den Zweck, die Trennung des Brom von Chlor durch eine solche oxydierende Substanz zu bewirken, die das Brom in den elementaren Zustand überführt, während sie auf die Chloride nicht einwirkt.

Nach den neueren Anschauungen bezüglich der wässrigen Lösungen reduzieren sich die oben erwähnten acht Methoden — je nach der Natur des Oxydationsmittels — auf folgende vier:

I. Oxydationsmittel PbO_2 in saurer Lösung (VORTMANN).

II. Oxydationsmittel $KMnO_4$ in saurer Lösung (BERGLUND, WEISS, WHITD, SCHIERHOLZ, JANNASCH und ASCHOFF).

III. Oxydationsmittel $K_2Cr_2O_7$ in saurer Lösung (DECHAN, FRIEDHEIM und MAYER).

IV. Oxydationsmittel $(NH_4)_2S_2O_8$ in neutraler Lösung (ENGEL).

Das Kaliumpermanganat wenden zwar nur JANNASCH und ASCHOFF in direkt mit Säure (Essigsäure) angesäuerter Lösung an, während andere Autoren $KHSO_4$ (BERGLUND), $FeSO_4$ (WEISS) und $Al_2(SO_4)_3$ (WHITE und SCHIERHOLZ) zusetzen, doch können wir das $KHSO_4$ in wässeriger Lösung als gröfstenteils nach der Gleichung

$$KHSO_4 = \overset{+}{K} + \overset{+}{H} + \overset{=}{SO_4}$$

[1] *Diese Zeitschr.* (1892) 1, 144 und 245, ferner (1894) 5, 8.

[2] *Diese Zeitschr.* (1892) 1, 407.

[3] *Compt. rend.* (1894) 118, 1263.

dissoziiert annehmen, und demnach darin ebenso Wasserstoffionen voraussetzen, als in der Lösung einer Säure; dasselbe gilt von den Salzen $FeSO_4$ und $Al_2(SO_4)_3$, welche in wässeriger Lösung teilweise hydrolytisch gespalten werden:

$$\overset{++}{Fe} + 2HOH = Fe(OH)_2 + 2\overset{+}{H}$$

$$2\overset{+++}{Al} + 6HOH = 2Al(OH)_3 + 6\overset{+}{H}$$

und dadurch Veranlassung zur Bildung meſsbarer Mengen von Wasserstoffionen geben.

I. Das Bleisuperoxyd kann bei der Trennung des Chlors und Broms als oxydierende Substanz schon deshalb nicht in Betracht kommen, weil dieses Verfahren, wie dies schon der Begründer der Methode, VORTMANN, fand, bei überschüssigem Brom um mehrere Prozente höhere Werte ergiebt, als der angewandten Brommenge entsprechen.

II. Jene Methoden, bei welchen Kaliumpermanganat in Gegenwart von Wasserstoffionen als Oxydationsmittel dient,

$$2\overset{-}{MnO_4} + 16\overset{+}{H} + 10\overset{-}{Br} = 2\overset{++}{Mn} + 5Br_2 + 8H_2O,$$

sind vom theoretischen Standpunkt nicht einwurfsfrei. Die Messungen BANCROFT's über die elektromotorische Kraft der Reduktions- und Oxydationsketten[1] ergeben nämlich, daſs die Übermangansäure (oder richiger das $\overset{-}{MnO_4}$ in Gegenwart von Wasserstoffionen) ein Reduktionsmittel nicht nur der Brom-, sondern auch der Chlorionen ist, und wenn auch, so lange Bromionen vorhanden sind, die Reduktion sich nicht auf die Chlorionen erstreckt, so bietet das sichere Erkennen dessen, wann das gesamte Brom aus dem Zustande des Ions in den des indifferenten Elements übergegangen ist, dennoch Schwierigkeiten. Die verschiedenen Analytiker suchten die Möglichkeit, daſs auch Chlorionen reduziert werden, dadurch zu verringern, daſs sie solche Säuren (Essigsäure, JANNASCH und ASCHOFF) wählten, welche nur zu sehr geringem Teile dissoziiert sind, oder solche Salze, die infolge ihrer hydrolytischen Dissoziation mehr ($FeSO_4$, WEISS) oder weniger ($Al_2(SO_4)_3$, WHITE und SCHIERHOLZ),

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* (1892) **10**, 387.

aber immer noch unbedeutende Mengen von Wasserstoffionen liefern. Dadurch, dafs sie die Masse der zum Verlauf der Reaktion nötigen Wasserstoffionen so klein wählen, erreichen sie zwar, dafs die Reaktionsgeschwindigkeit besonders bezüglich der Reduktion des Chlors sehr gering wird, und so beim Einhalten einer gewissen empirisch bestimmten Zeit die Reduktion nicht auf die Chlorionen übergeht, doch entsteht dadurch andererseits die Gefahr, dafs möglicherweise auch das gesamte Brom nicht in den elementaren Zustand reduziert wurde.

III. Die Anwendung der oxydierenden Wirkung von Kaliumpyrochromat und Schwefelsäure nach der Reaktionsgleichung

$$Cr_2O_7^{=} + 14H^{+} + 6Br^{-} = 2Cr^{+++} + 3Br_2 + 7H_2O$$

zur Trennung des Chlors und Broms wäre an die Bedingung gebunden, dafs der Dichromsäurerest ($Cr_2O_7^{=}$) zufolge seiner oxydierenden Wirkung die Tendenz des Broms, Ionen zu bilden, überwinde, jene des Chlors aber nicht. Vorausgesetzt, dafs dem so wäre, und aus den Daten von Friedheim und Meyer scheint dies für die von ihnen angegebenen Konzentrationsverhältnisse zu folgen, so hat diese Methode den Nachteil, dafs sie wegen der Notwendigkeit, gröfsere Mengen $K_2Cr_2O_7$ zu verwenden, die titrimetrische Bestimmung des Chlors im Rückstande erschwert, und uns zwingt, das langwierige und — wenn viele solche Bestimmungen nacheinander ausgeführt werden sollen — unbequeme gewichtsanalytische Verfahren zu befolgen.

IV. Was endlich die in neuester Zeit vorgeschlagene Methode anbelangt, bei welcher $(NH_4)_2S_2O_8$ das Oxydationsmittel bildet, so hat diese das Unangenehme, dafs die Temperatur 80—90° eingehalten werden mufs.

Ich hielt es daher trotz dieser zahlreichen Arbeiten nicht für überflüssig, noch eine oxydierende Substanz, die Jodsäure, zum Gegenstand des Studiums zu wählen, um zu entscheiden, ob sich diese zur quantitativen Bestimmung von Chlor neben Brom eigne. Ich wählte gerade die Jodsäure, weil ein Überschufs derselben, behufs titrimetrischer Bestimmung des Chlors (nach Volhard), sehr bequem, leicht und schnell entfernt werden kann, und weil diese Versuche andererseits, vom Standpunkt der Theorie — auf Grund

der oben citierten Messungen BANCROFT's — ein günstiges Resultat erhoffen liefsen.[1]

Der Jodsäurerest wirkt, bei Gegenwart von Wasserstoffionen, auf Bromionen nach folgender Gleichung ein:

$$2\overset{-}{JO_3} + 12\overset{+}{H} + 10\overset{-}{Br} = 6H_2O + J_2 + 5Br_2.$$

In meinen Versuchen diente nicht Jodsäure selbst, sondern Schwefelsäure und saures jodsaures Kalium, weil dieses Salz leicht und rein dargestellt werden kann. Krystallisiert man das durch Dekantieren mit kaltem Wasser gut ausgewaschene Rohprodukt noch zwei-, oder höchstens dreimal um, so erhält man ein vollständig chlorfreies Präparat.

Bei gewöhnlicher Temperatur verläuft die Reaktion zwischen Jodsäure und Bromwasserstoff sehr langsam, so dafs man selbst aus konz. Lösungen das Brom nicht quantitativ erhält, wenn man den Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodsäure oxydiert und das ausgeschiedene Brom und Jod mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff ausschüttelt.

Nachdem dies konstatiert war, wurde folgender Versuch gemacht. In einen zum Destillieren mit Wasserdampf geeigneten Kolben mit Glasschliff wurden 10 ccm $^1/_{10}$ norm. Bromkaliumlösung und 5 ccm einer ca. 4$^0/_0$igen Kaliumbijodatlösung gegeben, sodann unter die Flüssigkeit 2 ccm konz. Schwefelsäure geschichtet, und nachdem die nötigen Verbindungen hergestellt waren, das ausgeschiedene Brom und Jod durch den Wasserdampf (20 Minuten) in Jodkaliumlösung überführt. Beim Titrieren wurden verbraucht 11.97 ccm $^1/_{10}$ norm. Natriumthiosulfatlösung, und da der $^1/_6$ Teil dem Jod der Jodsäure entspricht, so ergeben sich

9.95 ccm $^1/_{10}$ norm. KBr
statt 10.00 ccm $^1/_{10}$ norm. KBr.

Die Abweichung kann den unvermeidlichen Versuchsfehlern zugeschrieben werden und der Versuch zeigt daher, dafs die Oxydation quantitativ und schnell erfolgt.

Bevor ich auf die Versuche mit Chlorid-Bromidgemischen überging, überzeugte ich mich durch den Versuch, dafs bei Anwendung desselben Verfahrens auf Chloride, wenn die Flüssigkeit in Bezug auf Chlor $^1/_{10}$ normal oder verdünnter ist, die Jodsäure keine analytisch nachweisbare Menge des Chlors reduziert,

[1] OSTWALD, *Die wissenschaftl. Grundlagen der anal. Chemie* (1894), 51.

in normaler Lösung aber einen geringen Teil der Salzsäure zu versetzen vermag.

Die Resultate, welche ich mit Gemengen von Chlorid und Bromid erhielt, sind in der weiter unten folgenden Tabelle zusammengestellt. Bezüglich der Methode mag erwähnt werden, dafs die angewandten Brom- und Chlormengen sorgfältig aus chemisch reinen Präparaten dargestellten $^1/_{10}$ normalen Bromkalium und Chlornatriumlösungen entnommen wurden, indem mittels kontrollierter Pipetten bestimmte Volumina dieser (1, 5, 10, 25 oder 50 ccm) direkt in den Destillationskolben gemessen wurden; dem Chlorid-Bromidgemisch setzte man nun 10 ccm $4^0/_0$ige $KH(JO_3)_2$-Lösung, dann 10 ccm 50 volumprozentige Schwefelsäure und endlich noch soviel Wasser zu, dafs die Gesamtmenge der Flüssigkeit ca. 100 ccm betrug. Hierauf wurde aus einem grofsen, 3—4 l fassenden Kolben 20—25 Minuten hindurch (innerhalb dieser Zeit trat die vollkommene Entfärbung der Flüssigkeit stets ein) durch die Einleitungsröhre des Destillationskolbens ein lebhafter Dampfstrom in die Flüssigkeit geleitet, und die entweichenden Wasser-, Brom- und Joddämpfe durch die Ableitungsröhre des Destillierkolbens (welche mit Hilfe eines gut schliefsenden doppelt durchbohrten Kautschukstopfens in einen etwa 35 cm hohen, 250 ccm fassenden Mefscylinder führte, der 80 ccm $^2/_{10}$ normale Jodkaliumlösung enthielt) in Jodkaliumlösung überführt. Dieser Cylinder stand in einem entsprechend weiten und hohen Glascylinder, durch welchen kaltes Wasser strömte, und wurde auf diese Weise stets kalt erhalten. Der Inhalt des Vorlagecylinders wurde nun — indem man sorgfältig nachspülte — in einem Eelenmeyer'schen Kolben überführt, und darin das Jod mit $^1/_{10}$ normaler Natriumthiosulfatlösung titriert. — Der Rückstand im Destillationskolben wurde, nachdem er ebenfalls quantitativ in einen Erlenmeyer'schen Kolben gebracht worden, so lange mit ca. $2^0/_0$iger Schwefeldioxydlösung versetzt, bis die vom ausgeschiedenen Jod gefärbte Flüssigkeit sich eben entfärbte (wozu 5—10 ccm genügten), und sodann 2—5 ccm einer ungefähr $7^0/_0$igen Natriumnitritlösung zugesetzt, je nachdem weniger oder mehr schweflige Säure verbraucht worden war. Hierauf wurde in die Flüssigkeit eine Messerspitze, durch Auskochen mit verdünnter Schwefelsäure chlorfrei gemachten Bimsteinpulver gegeben, und dann über einem Eisendrahtnetz 5—8 Minuten lebhaft gekocht, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos wurde. Nach dem Abkühlen wurde darin das Chlor nach Volhard titriert.

1. Tabelle.

No. des Versuchs	Genommene Menge in g	Gefundene Menge in g	Abweichung in g	Abweichung in %	Bemerkung
1	*Cl* 0.1773	0.1764	−0.0009	−0.6	Chlor im Überschufs
	Br 0.1999	0.2011	+0.0012	+0.6	
2	*Cl* 0.1773	0.1767	−0.0006	−0.4	
	Br 0.0400	0.0408	+0.0008	+2.0	
3	*Cl* 0.1773	0.1767	−0.0006	−0.4	
	Br 0.0080	0.0079	−0.0001	−1.2	
4	*Cl* 0.0886	0.0882	−0.0004	−0.5	
	Br 0.0400	0.0404	+0.0004	+0.5	
5	*Cl* 0.0886	0.0883	−0.0003	−0.4	
	Br 0.0080	0.0079	+0.0001	−1.2	
6	*Cl* 0.03545	0.0353	−0.0001	−0.3	
	Br 0.00800	0.0080	±0.0000	±0.0	
7	*Cl* 0.1773	0.1763	−0.0010	−0.6	Chlor und Brom in äquivalenten Mengen
	Br 0.3998	0 3940	−0 0048	−1.2	
8	*Cl* 0.0886	0.0886	±0.0000	±0.0	
	Br 0.1999	0.1975	−0.0024	−1.2	
9	*Cl* 0.03545	0.0352	−0.0002	−0.5	
	Br 0.07998	0.0796	−0.0004	−0.5	
10	*Cl* 0.0886	0.0886	±0.0000	±0.0	Brom im Überschufs
	Br 0.3998	0.3962	−0.0036	−0.9	
11	*Cl* 0.01773	0.0188	+0.0006	+3.3	
	Br 0.3998	0.3938	−0.0060	−1.5	
12	*Cl* 0.00354	0.00372	+0.00018	+5.1	
	Br 0.3398	0.3950	−0.0048	−1.2	
13	*Cl* 0.01773	0.0180	+0.0003	+1.6	
	Br 0.1999	0.1969	−0.0030	−1.5	
14	*Cl* 0.0354	0.0354	±0.0000	±0.0	
	Br 0.1999	0.1967	−0.0032	−1.6	
15	*Cl* 0.00354	0.00376	+0.00022	+6.2	
	Br 0.0800	0.0796	−0.0004	−0.5	

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dafs, so lange das Chlor im Überschufs (1., 2., 3., 4., 5. und 6. Versuch) und die Menge des Broms gering ist (9. und 15. Versuch), die genommenen und gefundenen Mengen sowohl für das Chlor, als auch für das Brom innerhalb der Versuchsfehlergrenze übereinstimmen; ist jedoch das Brom im Überschufs (10., 11., 12., 13. und 14. Versuch), oder die Menge des Broms grofser (7. und 8. Versuch), so ist der gefundene Wert immer, und zwar um mehrere Milligramme, kleiner als die angewandte Brommenge, was nicht mehr den beim Titrieren, Abmessen der Lösungen etc. möglichen Versuchsfehlern zugeschrieben werden kann. Die gefundenen Chlormengen weichen aber auch in diesem Falle nur um Bruchteile des Milligramms von den angewandten Mengen ab, woraus folgt, dafs der Bromverlust nicht von einer unvollständigen Reduktion des Broms durch die Jodsäure herrühren kann; in diesem Falle müfste nämlich der Chlorgehalt stets, und zwar um mehrere Milligramme gröfser gefunden werden, was hier nicht der Fall ist. Nach einigen vergeblichen Versuchen, den Grund dieses Bromverlustes aufzuklären, fand ich denselben in folgendem. Wenn Bromdämpfe durch Wasserdampf entfernt werden, so zersetzt ein (wenn auch sehr geringer) Teil das Wasser, indem Bromwasserstoff und Sauerstoff entstehen:

$$2H_2O + 2Br_2 = 4HBr + O_2.$$

Wir können uns davon leicht überzeugen, wenn wir das aus der verdünnten Lösung von Bromkalium und bromsaurem Kalium durch verdünnte Schwefelsäure frei gemachte Brom durch Wasserdampf in reines Wasser leiten, und dann das Brom mit Chloroform ausschütteln. Das zurückbleibende Wasser zeigt deutlich saure Reaktion und auf Zusatz von wenig Chlorwasser scheidet sich Brom aus. Wieviel Brom sich so in HBr umsetzt, hängt von mehreren Faktoren ab. Aus meinen Versuchen läfst sich folgern, dafs der in HBr umgewandelte Bruchteil nahezu proportional der gesamten Brommenge ist und etwa 1.5 $^0/_0$ derselben beträgt. Auch zeigt die vorstehende Tabelle, dafs bei geringer Brommenge kein Verlust eintritt, woraus man schliefsen kann, dafs die oben erwähnte Reaktion besonders dann stattfindet, wenn der Bromdampf im Verhältnis zum Wasserdampf im Überschufs vorhanden ist, während sich bei wenig Bromdampf neben viel Wasserdampf Bromhydrogen nicht in solcher Menge bildet, dafs dies neben den übrigen Versuchsfehlern wahrgenommen werden könnte.

Selbstverständlich kann sich ein Verlust an Brom infolge von

Bromwasserstoffbildung nur bei der jodometrischen Methode zeigen; leitet man das Brom z. B. in alkalische Wasserstoffsuperoxydlösung, und bestimmt das Brom titrimetrisch nach VOLHARD, oder gewichtsanalytisch, so erhalten wir die Gesamtmenge quantitativ. Thatsächlich ergab sich auf solche Weise (nach der VOLHARD'schen Titriermethode):

I.	Angewandtes Brom	0.3998 g.
	Gefunden	0.3992 g.
II.	Angewandtes Brom	0.1999 g.
	Gefunden	0.1994 g.

Damit also die Jodsäure zur Trennung des Broms und Chlors, sowohl bei Chlor- als auch bei Bromüberschufs brauchbar sei, sind wir gezwungen, zur Bestimmung des Broms die bequeme und schnelle jodometrische Methode durch die langwierige gravimetrische oder durch die VOLHARD'sche Methode zu ersetzen, was darum unbequem ist, weil der Überschufs von H_2O_2, oder, wenn man das Brom und Jod nicht in alkalischem H_2O_2, sondern in schwefliger Säure auffängt, der Überschufs dieser erst entfernt werden mufs. Ich trachtete daher die Methode dahin zu modifizieren, dafs ich den HBr mit einer bekannten Menge Jodsäure oxydierte, das ausgeschiedene Brom und Jod durch Kochen entfernte und dann den Jodsäureüberschufs jodometrisch mafs. Dieses Verfahren hätte den grofsen Vorteil, dafs es (aufser einem Kolben) keinerlei Apparat erfordern würde.

Nach den so ausgeführten vorläufigen Versuchen hat sich folgendes Verfahren als zweckmäfsig bewährt:

Das gemessene Chlorid-Bromidgemisch oder ein gemessenes Volum der Lösung, welche dieses enthält, wird in einem etwa $^1/_2$ l fassenden ERLENMEYER'schen Kolben mit 50 oder (wenn viel Brom vorhanden ist) 100 ccm $^1/_{10}$ normaler Kaliumbijodatlösung (3.249 g $KH(JO_3)_2$ in einem Liter), dann mit 10 ccm 20 volumprozentiger Schwefelsäure und schliefslich mit viel Wasser versetzt, dafs das ganze etwa 200 ccm beträgt. Nun giebt man eine Messerspitze grobes Bimsteinpulver hinzu und setzt den Kolben auf einem Drahtnetz über eine Bunsenlampe. Die Flüssigkeit kommt bald in ruhiges Sieden und die entweichenden Wasserdämpfe führen das ausgeschiedene Brom und Jod mit sich. Nachdem die Flüssigkeit auf 60—80 ccm eingedampft ist (was 30—45 Minuten Zeit erfordert), nimmt man den Kolben vom Drathnetz weg, kühlt ihn ab und spült den Inhalt quantitativ in einen 100 ccm Kolben. In der einen



Hälfte der auf genau 100 ccm verdünnten Flüssigkeit titriert man — nach Zusatz einiger Krystalle Jodkalium — das ausgeschiedene Jod mit $^1/_{10}$ normaler Natriumthiosulfatlösung, und berechnet aus der zur Oxydation verbrauchten Jodsäure den Bromgehalt, in der anderen Hälfte der Flüssigkeit titriert man, nachdem die Jodsäure durch 5—10 ccm $2\,^0/_0$ige schweflige Säure reduziert, der gebildete Jodwasserstoff durch 2—5 ccm $7\,^0/_0$ige Natriumnitritlösung zersetzt und das Jod durch 5—8 Minuten langes Kochen entfernt worden, nach dem Abkühlen das Chlor nach Volhard.

2. Tabelle.

No. des Versuchs	Genommene Menge in g	Gefundene Menge in g	Abweichung in g	Abweichung in $^0/_0$	Bemerkung
1	*Cl* 0.1772	0.1769	−0.0003	−0.2	Chlor im Überschuſs
	Br 0.1999	0.1986	−0.0015	−0.7	
2	*Cl* 0.1772	0.1767	−0.0005	−0.2	
	Br 0.0800	0.0806	+0.0006	+0.8	
3	*Cl* 0 1772	0.1769	−0.0003	−0.2	
	Br 0.0080	0.0077	−0.0003	−3.7	
4	*Cl* 0.03545	0.03558	+0.00013	+0.4	
	Br 0.00800	0.0085	+0.0005	+6.2	
5	*Cl* 0.1772	0.1777	+0.0005	+0.3	Chlor und Brom in äquivalenten Mengen
	Br 0.3998	0.3994	−0.0004	−0.1	
6	*Cl* 0.0354	0.0352	−0.0002	−0.6	
	Br 0.0800	0.0806	+0.0006	+0.8	
7	*Cl* 0.0886	0.0881	−0.0005	−0.6	Brom im Überschuſs
	Br 0.3998	0.4012	+0.0016	+0.4	
8	*Cl* 0.0354	0.0357	+0.0003	−0.8	
	Br 0.3998	0.4010	+0.0012	+0.3	
9	*Cl* 0.00354	0.00335	−0.0002	−5.7	
	Br 0.3998	0.3996	−0.0002	−0.1	
10	*Cl* 0.00354	0.00370	+0.00016	+4.5	
	Br 0.0800	0.0803	+0.0003	+0.4	

Die Bestimmung sowohl des Broms als auch des Chlors nimmt zusammen nicht mehr als eine Stunde in Anspruch.

Die Versuchsdaten sind in der vorstehenden Tabelle zusammengestellt.

Trotzdem sowohl das Verhältnis des Chlors und Broms, als auch die absoluten Mengen derselben sich in den weitesten Grenzen bewegen, beträgt der Unterschied zwischen den genommenen und den gefundenen Mengen nur Bruchteile des Milligramms, also soviel, als von den Versuchsfehlern beim Messen der Flüssigkeiten, dem Wägen der Substanz und dem Titrieren herrühren kann.

Statt das Chlor besonders zu bestimmen, können wir natürlich auch 1. die Gesamtmenge des Chlors und Broms nach Volhard titrieren und 2. das Brom nach der oben mitgeteilten Methode bestimmen. Es ist dies ein noch einfacheres und schnelleres Verfahren, als das oben befolgte, beweist aber nicht so unmittelbar die Anwendbarkeit meiner Methode, als jenes, bei welchem das Chlor direkt gemessen wird.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. August 1895.

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.

Von P. Jannasch und E. v. Cloedt.

XIII. Mitteilung.[1]

Die Trennung des Chroms von Mangan, Eisen und Aluminium.

1. Trennung von Mangan und Chrom.

a. Die Fällung des Mangans unter den gewöhnlichen Verhältnissen.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir Manganammonsulfat und Chrom-Ammonalaun und gelangten, nachdem verschiedene Versuche in der bisherigen Weise (Fällung in ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxyd-Lösung) keine günstigen Resultate geliefert hatten, durch Ersatz des Ammoniaks mit Natron und zweimaliger Fällung des Mangans zu brauchbaren Resultaten:

Die abgewogenen Mengen (je 0.35—0.4 g) wurden mit 50 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salpetersäure gelöst, diese Flüssigkeit in ein Gemisch von 40 ccm 3%igem Wasserstoffsuperoxyd + 40 ccm reinem Natron (1 : 5) unter Umrühren eingetragen und danach fast bis zum Sieden erhitzt. Das Mangan fiel hierbei als braunschwarzes Hyperoxydhydrat aus, während sich das Chrom unter Gelbfärbung der Flüssigkeit zu Chromsäure oxydierte. Nach dem Auswaschen, zuerst mit einem Gemisch von 20 ccm Ammoniak, wenig Wasserstoffsuperoxyd (5 ccm) und 100 ccm Wasser, zum Schlufs blofs mit kochendem Wasser, wurde der Niederschlag auf dem Filter durch heifse, 1 : 5 verdünnte Salpetersäure (ca. 10 ccm) unter Wasserstoffsuperoxyd-Zusatz gelöst und abermals wie oben angegeben gefällt. Da sich das so ausgeschiedene Manganhyperoxydhydrat durch einfaches Auswaschen nur äufserst schwer von den letzten Natronspuren befreien läfst, so waren wir genötigt, den Niederschlag von neuem zu lösen und schliefslich in ammoniakalischer

---

[1] *Diese Zeitschr.* 8, 302 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* 28, 1407.

Wasserstoffsuperoxydlösung zu fällen. Nun erst wird das Mangan entsprechend getrocknet, mit dem Filter in einem Porzellan- oder Platintiegel verascht und bis zur Gewichtskonstanz kräftig geglüht. Die beiden zuerst erhaltenen natronalkalischen Filtrate (das dritte ammoniakalische enthielt keine Spur mehr von Chrom), worin sich das gesamte Chrom als Natriumchromat befand, wurden angesäuert, bis auf etwa 75 ccm eingedampft und alsdann durch 10 ccm konz. Salzsäure und 30 ccm Alkohol auf dem Wasserbade zu Chromchlorid reduziert. Die alkoholfreie Flüssigkeit wurde wieder mit Wasser bis auf ca. 200 ccm verdünnt, mit 0.5 g Hydroxylaminchlorid versetzt und gekocht, worauf man vorsichtig Ammoniak unter stetem Umrühren hinzugiebt, bis sich auf weiteren Zusatz kein Niederschlag mehr bildet.[1] Ein unnützer Überschufs von Ammoniak ist natürlich zu vermeiden. Der Niederschlag wird 10 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann ohne Verzug abfiltriert. Er ist sehr gut auswaschbar. Das Filtrat mufs absolut farblos sein. Man hüte sich, zu dieser sehr rasch ausführbaren Bestimmung des Chroms ein unreines Ammoniak (pyridinhaltiges u. s. f.) zu verwenden, weil dadurch die Reaktion benachteiligt wird. Das reine Chromhydroxyd wurde getrocknet, im Platintiegel geglüht und gewogen.

Analytische Resultate.

I. 0.3626 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ + 0.3375 g $Cr(NH_4)(SO_4)_2.12H_2O$ = 0.7001 g angewandte Substanz gaben = 0.0712 Mn_3O_4 = 0.0662 MnO (ber. = 0.0657 g = 9.44% (Teorie = 9.38%) und 0.0536 g Cr_2O_3 (ber. = 0.0539 g) = 7.65% (Teorie = 7.69%).

II. 0.2858 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ + 0.3176 g $Cr(NH_4)(SO_4)_2.12H_2O$ = 0.6034 g angew. Substanz gaben = 0.0569 g Mn_3O_4 = 0.0529 g (MnO ber. = 0.0518 g) = 8.76% (Theorie = 8.58%) und 0.0514 g Cr_2O_3 (ber. = 0.0507 g) = 8.51% (Theorie = 8.39%).

b) Die Fällung des Mangans unter Druck.

Da bei der Trennung des Mangans von Chrom durch Wasserstoffsuperoxyd die Abscheidung in ammoniakalischer Lösung gänzlich versagte, andererseits bei der in natronalkalischer Flüssigkeit durchführbaren Analyse eine dreimalige Fällung des Mangans erforderlich war, kamen wir durch zahlreiche weitere Versuche auf den glücklichen Gedanken, das Wasserstoffsuperoxyd unter Druck wirken zu lassen und erzielten hier bereits bei einer einmaligen Behandlung damit völlig exakt verlaufende, ganz genaue Resultate.

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges* **26**, 1786.

Wir brachten zu dem angegebenen Zweck die abgewogenen und mit 15 ccm Wasser gelösten Substanzen in eine starkwandige, ca. 250 ccm fassende Kochflasche, in welcher sich ein Gemisch von 50 ccm 6 %igem Wasserstoffsuperoxyd und 30 ccm konz. Ammoniak befand, und verschlossen alsdann den Kolben mit einem Kautschukstopfen, durch dessen Durchbohrung ein am oberen Ende kapillar ausgezogenes und zugeschmolzenes Glasrohr ging. Es diente dazu, nach der Operation den Kolben wie eine Bombe durch Stichflamme öffnen zu können. Dasselbe war durch eine unten angebrachte Ausweitung vor jedem Herausdrücken sicher geschützt. Der Stöpsel wurde mit Bindfaden fest verschnürt und das Glasgefäfs der Vorsicht halber mit einem Drahtnetz umgeben. Die beschriebene, äufserst einfache Einrichtung hat sich uns in jeder Hinsicht praktisch bewährt, denn bei den zahlreichen von uns unternommenen Versuchen ist eine Zertrümmerung der Flasche nur zweimal vorgekommen. Der vorschriftsmäfsig armierte Kolben wurde nun, nachdem wir das Wasserstoffsuperoxyd vorerst eine Stunde lang bei Zimmertemperatur hatten einwirken lassen, wobei sich bereits der gröfste Teil des Chromchlorids zu Chromsäure oxydiert, eingeklammert in einem allmählich zum Sieden gebrachten Wasserbade 1—2 Stunden erhitzt. Nach dem Wiedererkalten öffnet man die Kapillare durch einen Gasbrenner und filtriert alsdann ab. Das Sammeln und Auswaschen des Niederschlags ist das gleiche, wie oben angegeben.

Bei diesen Fällungen unter Druck gelang uns die Trennung des Mangans von Chrom durch eine einmalige Behandlung mit Wasserstoffsuperoxyd. Bedingung ist aber, dafs man mit einem Wasserstoffsuperoxyd arbeitet, welches mindestens 6 Gewichtsprozente davon enthält. Gleichzeitig achte man auch auf ein recht sorgfältiges Auswaschen des Niederschlags, was man sich durch vorausgehendes Dekantieren (2—3mal) sehr erleichtern kann. Hierbei fügt man jedesmal etwas Wasserstoffsuperoxyd und viel Ammoniak hinzu. Es darf mit dem nun folgenden Auswaschen auf dem Filter nicht eher aufgehört werden, als bis die durchlaufenden Filtrate nicht den leichtesten Stich mehr ins Gelbliche zeigen. Wie sehr die Konzentration des Wasserstoffsuperoxyds für die absolute Reinheit des gewonnenen Manganhyperoxyds mafsgebend ist, erkannten wir aus den folgenden speziellen Analysen, welche mit einem 2 %igen Präparat gemacht waren. Bei Einwirkung von 50 ccm 2 %igem Wasserstoffsuperoxyd und 20 ccm konz. Ammoniak auf 0.4522 g Chromsalz und 0.3682 g Mangansalz ($1\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbade

erhitzt) enthielt der Manganniederschlag noch 0.00066 g Cr_2O_3. Erhitzte man ferner die gleichen Mengen Mangan- und Chromsalz mit 60 ccm 2%igem Wasserstoffsuperoxyd und 30 ccm Ammoniak $1^1/_2$ Stunde unter Druck bei 100°, so waren in dem ausgefallenen Mangan noch 0.00043 g Cr_2O_3 vorhanden.

Das Chrom wurde bei diesen letzten Versuchen nach Auflösen des Manganniederschlags und abermaligem Fällen desselben aus dem Filtrat des Niederschlages unter den als bekannt vorauszusetzenden Verhältnissen in der Form von Bleichromat ausgeschieden und gewogen.

Eine absolut vollständige und sichere Trennung des Mangans von Chrom erreicht man aber jedesmal, wenn man wenigstens 50 bis 60 ccm 6%iges Wasserstoffsuperoxyd und 30 ccm konz. Ammoniak verwendet und den Kolben zwei Stunden im Wasserbade erwärmt. Das Mangan wurde wieder als Mn_3O_4 gewogen, ebenso das Chrom zuerst in Chlorid übergeführt, bei Gegenwart von Hydroxylamin mit überschüssigem Ammon gefällt und als Chromoxyd gewogen. Bei jeder einzelnen Analyse wurde sowohl der Manganniederschlag auf das sorgfältigste auf Chrom, wie auch das Chromoxyd auf Mangan geprüft, allein regelmäſsig unter Ausbleiben der ja so empfindlichen Reaktionen auf diese Elemente.

Da die in ammoniakalischer Lösung unter Druck erzielten Resultate so vollkommen glückten, haben wir nicht erst besondere Versuche in natronalkalischer Lösung angestellt.

Analytische Resultate:

I. 0.3368 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ + 0.4026 g $Cr(NH_4)(SO_4)_2.12H_2O$ = 0.7394 g angew. Subst. gaben = 0.0658 g Mn_3O_4 = 0.0612 g MnO (ber. = 0.0610 g) = 8.27% (Theorie = 8.25%) und 0.0640 g Cr_2O_3 (ber. = 0.0644 g) = 8.65% (Theorie = 8.71%).

II. 0.4056 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ + 0.3534 g $Cr(NH_4)(SO_4)_2.12H_2O$ = 0.7590 g angew. Subst. gaben = 0.0797 g Mn_3O_4 = 0.0741 g MnO (ber. = 0.0735 g) = 9.76% (Theorie = 9.68%) und 0.0560 g Cr_2O_3 (ber. = 0.0565 g) = 7.37% (Theorie = 7.44%).

2. Trennung von Eisen und Chrom.

Diese Trennung gelingt einerseits unter den gewöhnlichen Verhältnissen durch die ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydfällung, d. h. unter Wiederholung derselben; aber nur schwierig unter Anwendung einer natronalkalischen Lösung. Bei Benutzung des Druckkolbens fällt auch hier eine einmalige Ausscheidung des Eisens in ammoniakalischer Lösung vollständig genau aus. Die speziellen

Versuchsbedingungen sind die gleichen wie die oben bei der Trennung von Mangan und Chrom ausführlich geschilderten.

Analytische Resultate.

A. Zweimaliges Fällen durch $H_2O_2 + NH_3$.

0.3795 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ + 0.2843 g $Cr(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ = 0.6630 g angew. Subst. gaben = 0.0636 g Fe_2O_3 (ber. = 0.0630 g) = 9.59 % (Theorie = 9.50 %) und 0.0456 g Cr_2O_3 (ber. = 0.0454 g) = 6.87 % (Theorie = 6.84 %).

B. Einmaliges Fällen im Druckkolben.

I. 0.5375 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ + 0.3601 g $Cr(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ = 0.8976 g angew. Subst. gaben = 0.0902 g Fe_2O_3 (ber. = 0.0892 g) = 9.98 % (Theorie = 9.94 %) und 0.0571 g Cr_2O_3 (ber. = 0.0575 g) = 6.36 % (Theorie = 6.40 %).

II. 0.3556 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ + 0.2768 g $Cr(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ = 0.6324 g angew. Subst. gaben = 0.0598 g Fe_2O_3 (ber. = 0.0590 g) = 9.45 % (Theorie = 9.35 %) und 0.0439 g Cr_2O_3 (ber. = 0.0449 g) = 7.10 % (Theorie = 7.18 %).

3. Trennung von Aluminium und Chrom.

Bei dieser Trennung führte uns bereits eine einmalige Ausfällung in gewöhnlicher ammoniakalischer Wasserstoffsuperoxydlösung vollkommen zum Ziele, so dafs wir auf besondere Versuche unter gleichzeitiger Anwendung von Druck Verzicht leisten konnten. Die Hauptsache für ein gutes Gelingen der Reaktion bleibt aber hier die Verwendung eines wenigstens 5—6 %igen Wasserstoffsuperoxyds, das man erst 1—2 Stunden in der Kälte einwirken läfst, worauf so lange erhitzt wird, bis fast alles überschüssige Ammoniak vertrieben ist. Selbstverständlich mufs der resultierende Niederschlag von Aluminiumhydroxyd mit gröfster Gewissenhaftigkeit ausgewaschen werden. Infolge der Löslichkeit des Thonerdehydrats in Natron ist bei der Scheidung von Chrom und Aluminium auch eine vorausgehende vollständige Oxydation des Chromhydroxyds in natron- oder kalialkalischer Lösung durch überschüssiges Wasserstoffsuperoxyd und eine daran sich schliefsende Ausfällung der Thonerde mit Ammoniak in der zuvor angesäuerten Flüssigkeit möglich.

Analytische Resultate:

I. 0.3643 g $Al(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ + 0.3122 g $Cr(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ = 0.6765 g angew. Subst. gaben 0.0417 g Al_2O_3 (ber. = 0.0410 g) = 6.16 % (Theorie = 6.06 %) und 0.0496 g Cr_2O_3 (ber. = 0.0499 g) = 7.33 % (Theorie = 7.37 %).

II. 0.3751 g $Al(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2$ + 0.2743 g $Cr(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ = 0.6494 g angew. Subst. gaben = 0.0424 g Al_2O_3 (ber. = 0.0422 g) = 6.52 % (Theorie = 6.49 %) und 0.0441 g Cr_2O_3 (ber. = 0.0438 g) = 6.79 % (Theorie = 6.74 %).

Nachtrag.

Ein reines, konzentrierteres Wasserstoffsuperoxyd stellten wir uns nach dem Vorgang von Wolffenstein[1] durch fraktionierte Destillation unter vermindertem Druck, sowie durch gleichzeitige Ausschüttelung mit Äther selbst dar. Wir empfehlen für die Zwecke der Analyse die folgende Form der Ausführung der Vakuummethode als besonders praktisch. Die Destillation erfolgt auf dem Wasserbade in einem sehr langhalsigen, bequem 600 ccm fassenden, nicht zu dünnwandigen Rundkolben, verschlossen mit einem Kautschukkork, durch dessen Doppelbohrung das luftzuführende, in einer Kapillare auslaufende Glasrohr, sowie die Destillierröhre geht in Verbindung mit einem guten Kühler, dessen rechtwinklig abgebogenes Ende in eine Saugflasche führt, mit welcher noch zweckmäſsig eine zweite gleichgroſse verbunden wird. Bei bekannten Saugverhältnissen der Wasserstrahlpumpe kann man sich das Vorlegen eines Manometers ersparen. Auch erwies es sich als vorteilhafter, den Quetschhahn des Luftrohres während der Destillation vollständig geschlossen zu halten. Unangenehmes Stoſsen der Flüssigkeit beobachtet man manchmal im Beginn der Destillation, dasselbe macht aber bald einem regulären Sieden Platz. Eine Probe des erhaltenen Präparates darf verdampft absolut keinen Rückstand hinterlassen. Wir destillierten jedesmal 1000 ccm des käuflichen unreinen 3 %igen Präparates, und zwar auf 3 Portionen verteilt, bei 50—40 mm Druck ab und erhielten zuerst ein Destillat mit einem Gehalte von 0.2—0.3 % Wasserstoffsuperoxyd (im ganzen hiervon etwa 600 ccm). Dieses wurde für sich in einer geräumigen Schale bei gelinder Wasserbadhitze eingedampft bis zu 50 ccm 1 %iger Lösung. Das nun folgende zweite Destillat (200 ccm in Summa) enthielt 2—2.5 und das letzte dritte Destillat (100 ccm) 5—8 % Wasserstoffsuperoxyd. Die noch übrigen 100 ccm wurden 12—15 Mal im Scheidetrichter mit Äther ausgeschüttelt, wodurch es gelang, diesem Rest das Wasserstoffsuperoxyd fast vollständig zu entziehen. Nach dem Abdestillieren des Äthers und durch Aufnahme des Rückstandes in wenig Wasser (50 ccm) gewannen wir 30—40 ccm 20- und höherprozent. Wasserstoffsuperoxyd.[2] Im allgemeinen erhielten wir durch zweckmäſsiges

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 27, 3307.

[2] Bei allen Arbeiten mit konz. Wasserstoffsuperoxydpräparaten ist im Hinblick auf mögliche Explosionsgefahren eine gewisse Vorsicht niemals zu verabsäumen.

Vermischen der verschiedenen Destillate aus 1000 ccm Rohprodukt (3 %) 350—400 ccm 5—6 gewichtsproz. Wasserstoffsuperoxyd. Nimmt man die Ausschüttelung mit Äther nicht vor, sondern destilliert bis zur Zersetzung des letzten Restes, so bekommt man im günstigsten Falle nur 200—250 ccm 5—6 %iges Reagens.

Der Prozentgehalt wurde gasanalytisch vermittelst des LUNGE'schen Ureometers bestimmt, was noch rascher zum Ziele führt als die Titration in saurer Lösung mit Kaliumpermanganat.[1]

---

[1] Die Fortsetzung dieser Arbeit, zunächst bestehend in der Trennung des Chroms, von Kobalt, Nickel, Zink und Uran, hat Herr H. LEHNERT übernommen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, August 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. August 1895.

Über die Trennung des Mangans von Zink in ammoniakalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd unter Anwendung von Druck.

Von

P. Jannasch und E. v. Cloedt.

Die von dem einen von uns gemeinschaftlich mit Mac Gregory und Niederhofheim zuerst ausgearbeitete quantitative Trennung des Mangans von Zink (in ammoniakalischer und cyankalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd)[1] gelingt ebenso gut unter den neuerdings publizierten Fällungsverhältnissen der Wasserstoffsuperoxydmethode.[2] Am schnellsten und sichersten, lange Auswaschungsoperationen ersparend, führt bei Anwendung von Salzsäure und Salpetersäure als Ammonsalzbildner die doppelte, ungemein rasch ausführbare Fällung[3] zum Ziele, und zwar je 10 ccm konz. Säure + 40 ccm Wasser für die Manganzinklösung und 25—30 ccm 3 %iges Wasserstoffsuperoxyd mit 50—60 ccm konz. Ammoniak und 30 ccm Wasser in der Fällungsschale. Auszuwaschen braucht man hier nur anfänglich mit sehr verdünntem Ammoniak und am Ende mit warmem Wasser.

Die mancherlei Umständlichkeiten, das Zink in dem grofse Mengen von Ammonsalz enthaltenden Manganfiltrate zu bestimmen, veranlafste uns, weiterhin die Trennung der beiden Metalle unter Anwendung von Eisessig zu unternehmen, da das bei der Reaktion nebenbei gebildete Ammonacetat leicht durch blofses Eindampfen verflüchtigt werden kann. Eine Reihe von Versuchen ergab, dafs 10 ccm eines reinen Eisessigs nicht die Spur Mangan in Lösung halten; allein unangenehmerweise liefs sich das gefällte Manganhyperoxyd auf dem Filter nicht direkt in der spielend leichten Weise in wasserstoffsuperoxydhaltiger Essigsäure wieder auflösen, wie solches bei Anwendung von Salzsäure und Salpetersäure der Fall

---

[1] *Journ. pr. Chem.* **43**, 402 u. *Ber. deutsch. chem. Ges.* **24**, 3945.

[2] *Diese Zeitschr.* 8, 302 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* **27**, 2227; **28**, 994 und 1407.

[3] *Diese Zeitschr.* 8, 306.

ist. Man kann sich jedoch hier dadurch helfen, dafs man die erste gesammelte Manganfällung in wasserstoffsuperoxydhaltiger, verdünnter Salzsäure löst, diese Lösung in die für die zweite Fällung bestimmte Schale laufen läfst und darin eintrocknet, worauf nunmehr die zweite Manganfällung gleichartig der ersten erfolgt. Insofern das gesamte Manganlösungsfiltrat bei sauberer Arbeit höchstens 50 ccm beträgt, ist die auf die spezielle Abdampfungsoperation verwandte Zeit und Mühe eine recht geringfügige. Benutzt man unser obiges Acetatverfahren zur Trennung von Mangan und Zink. so hat man den grofsen Vorteil, jetzt das Zink in dem 2—3 Mal eingetrockneten Manganfiltrate unmittelbar mit Natriumkarbonat herausfällen zu können. Diese Zinkausscheidung erfolgt am besten in einer Porzellanschale und unter so langer Erhitzung der Fällung, bis die noch vorhandenen sehr geringen Mengen von Ammoniak vollständig verjagt sind. Man berücksichtige besonders den für diesen Zweck nötigen Überschufs an Sodalösung.

Die vollkommenste Art, Mangan von Zink zu trennen, lieferte uns schliefslich die Ausführung der Wasserstoffsuperoxydfällung unter Anwendung von Druck. Wir verfuhren hierbei in der folgenden Weise. Die abgewogenen Mengen von Mangan- und Zinksalz wurden in einem Bechergläschen mit 20 ccm Wasser und 10 ccm Eisessig gelöst und darauf kalt in eine Mischung von 30 ccm 5 bis 6 $^0/_0$igen Wasserstoffsuperoxyd und 60 ccm konz. reinem Ammoniak + 20 ccm Verdünnungswasser eingetragen, welches sich in dem oben beschriebenen Druckkolben befand. Nach 1—1$^1/_2$stündigem Stehen der feinflockigen Fällung unter Verschlufs erhitzten wir den Kolben 1$^1/_2$ Stunde im Wasserbade. Nach dem Erkalten und Öffnen desselben brachten wir den Inhalt auf ein Filter, wuschen den Niederschlag zuerst mit Ammoniakwasser und am Ende blofs mit heifsem Wasser aus. Meistens genügt schon einzig und allein ein 5- bis 7maliges reichliches Aufspritzen von siedendem Wasser, um das Mangan zinkfrei zu bekommen, was bei der hartnäckigen Art, womit die Manganniederschläge Zink festzuhalten pflegen, wohl bemerkenswert erscheint. Dafs unsere Niederschläge thatsächlich zinkfrei auftraten, bewiesen wir stets durch Auflösen und nochmaliges Fällen derselben, wobei weder im Filtrat noch im Niederschlag selbst irgend welche Spur von Zink nachweisbar war. Bei der Prüfung mit Ammonsulfid auf Zink mufs vorerst das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd vertrieben werden, weil sich sonst die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel trübt.

Das Filtrat des Manganniederschlags, welches also das gesamte Zink gelöst enthielt, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, mit etwas Wasser aufgenommen und nochmals eingedampft, worauf wir den Rückstand, um alles Ammonacetat möglichst vollständig zu vertreiben, einige Zeit im Luftbade auf 120—130° erhitzten. Den Rückstand nahmen wir mit 100 ccm Wasser unter Zusatz von 5 ccm verdünnter Salzsäure auf, filtrierten erforderlichenfalls und erhitzten jetzt bis zum Kochen behufs Ausfällung des Zinks mit überschüssigem Binatriumkarbonat. Ein 20 Minuten langes Erhitzen genügte durchschnittlich zur völligen Vertreibung der geringen, wohl nur in der Form von Sulfat zurückgebliebenen Ammoniakmengen. Das spätere Zinkfiltrat mufs mit Ammoniumsulfid auf Ausgefälltsein geprüft werden. Das gesammelte Zinkkarbonat wurde bei 90° getrocknet, vom Filter getrennt, letzteres im Porzellantiegel für sich verascht, dann die Hauptmenge hinzugefügt und schliefslich bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Das so gewonnene weifse Oxyd war vollkommen löslich in verdünnter Essigsäure und enthielt weder Beimengungen von Mangan, noch Verunreinigungen an Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd.

Analytische Resultate:

I. 0.4569 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ + 0.4810 g $ZnSO_4 . 7H_2O$ = 0.9379 g angew. Subst. gaben = 0.0879 g Mn_3O_4 = 0.0818 g MnO (ber. = 0.0828 g) = 8.71 % (Theorie = 8.82 %) und 0.1374 g ZnO (ber. = 0.1357 g) = 14.54 % (Theorie = 14.36 %).

II. 0.4513 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ + 0.4352 g $ZnSO_4 . 7H_2O$ = 0.8865 g angew. Subst. gaben = 0.0966 g Mn_3O_4 = 0.0810 g MnO (ber. = 0.0818 g) = 9.13 % (Theorie = 9.22 %) und 0.1234 g ZnO (ber. = 0.1228 g) = 13.91 % (Theorie = 13.85 %).

Heidelberg, Universitätslaboratorium, August 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1895.

Über quantitative Metalltrennungen in alkalischer Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd.

Von

P. Jannasch und H. Kammerer.

XIV. Mitteilung.[1]

I. Trennung des Arsens von Eisen und Mangan.

Trennung von Eisen und Arsen.

Zur Trennung des Eisens von Arsen verwandten wir 0.5—0.6 g Eisenammoniakalaun und 0.25—0.30 g reine arsenige Säure, die in 3 ccm einer Mischung gleicher Volumenteile konz. Salzsäure + Salpetersäure gelöst wurden unter Zusatz einiger Kubikcentimeter Wasser. Die Lösung wurde bis fast zur Trockne eingedampft, mit wenig Wasser unter Zusatz von 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd wieder gelöst und durch Eingiefsen in eine bereitgehaltene Mischung von 5 g Natron + 50 ccm Wasser + 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd gefällt. Das ganze erhitzt man zum Kochen, verdünnt dann mit 250—300 ccm Wasser und filtriert ab. Den Eisenniederschlag wäscht man mit kochendem Wasser gut aus und löst ihn auf dem Filter mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure (heifs) unter Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffsuperoxyd, worauf man die erhaltene Lösung jetzt in 30 ccm Ammoniak + 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd + 20 ccm Wasser giefst. Nachdem man auf dem Wasserbade bis zum Absetzen des Eisenhyperoxyds erwärmt hat, filtriert man dieses ab, wäscht kochend heifs aus, trocknet und wägt. Die erhaltenen zwei Filtrate giebt man in eine flache Porzellanschale und dampft ein, bis in der nach dem Verschwinden des Ammoniakgeruches mit konz. Salpetersäure sauer gemachten Flüssigkeit Salzausscheidungen auftreten. Diese event. zu filtrierende oder wieder etwas zu verdünnende Lösung fällt man erkaltet nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak mit einer berechneten Menge Magnesiumchlorid, filtriert nach 12stündigem Stehen die arsensaure Ammonmagnesia ab, wäscht aus und bringt sie auf bekannte Weise als $Mg_2As_2O_7$ zur Wägung.[2]

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 1407 und *Diese Zeitschr.* **10**, 398 und 405.

[2] *Journ. pr. Chem.* **45**, 99 und *Diese Zeitschr.* **6**, 307.

Analytische Resultate:

I. 0.5140 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2.12H_2O$ + 0.2766 g As_2O_3 = 0.7906 g angewandte Subst. gaben = 0.0862 g Fe_2O_3 (ber. = 0.0853 g) = 10.91 % (Theorie = 10.79 %) und 0.4322 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.2761 g As_2O_3 = 34.92 % (Theorie = 34.99 %).

II. 0.5113 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2.12H_2O$ + 0.2855 g As_2O_3 = 0.7968 g angewandte Subst. gaben = 0.0856 g Fe_2O_3 (ber. = 0.0848 g) = 10.74 % (Theorie = 10.65 %) und 0.4461 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.2850 g As_2O_3 = 35.77 % (ber. = 35.83 %).

Trennung von Mangan und Arsen.

Wir verfuhren dabei in ganz ähnlicher Weise wie bei der Eisen-Arsen-Trennung: das Mangansalz inkl. der arsenigen Säure wurde gelöst, eingedampft, mit Wasser + Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure aufgenommen und das Mangan durch Eingiefsen in ein Gemisch von 7.5 g Natron + 30 ccm Wasser + 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd gefällt, das ganze gekocht, mit warmem Wasser auf ca. 300 ccm verdünnt und das Manganhyperoxydhydrat abfiltriert, nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser auf dem Filter durch verdünnte wasserstoffsuperoxydhaltige, heifse Salpetersäure wieder gelöst und in der erforderlichen Menge Ammoniak, Wasser + Wasserstoffsuperoxyd ein zweites Mal gefällt. Das Mangan bringt man nach kräftigem Glühen als Mn_3O_4 zur Wägung. Die erhaltenen Filtrate werden wie beim Eisen-Arsen behandelt und das Arsen als $As_2Mg_2O_7$ zur Wägung gebracht.

Analytische Resultate:

I. 0.5462 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ + 0.1832 g As_2O_3 = 0.7294 g angewandte Subst. gaben = 0.1073 g Mn_3O_4 = 0.0998 g MnO (ber. = 0.0990 g) = 13.68 % (Theorie = 13.58 %) und 0.2857 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.1825 g As_2O_3 = 25.02 % (ber. 25.11 %).

II. 0.6284 g $Mn(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ + 0.2506 g As_2O_3 = 0.8790 g angewandte Subst. gaben = 0.1225 g Mn_3O_4 = 0.1140 g MnO (ber. = 0.1140 g) = 12.90 % (Theorie = 12.90 %) und 0.3917 g $Mg_2As_2O_7$ = 0.2503 g As_2O_3 = 28.48 % (Theorie = 28.51 %).

Die nochmalige Fällung der mit Natron erhaltenen Niederschläge in ammoniakalischer Flüssigkeit läfst sich nur auf Kosten der Genauigkeit der Analyse umgehen, denn wir stellten durch mehrfache Versuche fest, dafs aus solchen Fällungen selbst nach sehr langem Auswaschen das Natron nicht vollkommen herausgeht. Die Trennungen selbst lassen sich sehr leicht ausführen. Wir sind gegenwärtig damit beschäftigt, das Arsen auch von Kobalt und Nickel nach der Wasserstoffsuperoxydmethode zu trennen.

2. Trennung des Eisens von Nickel, Zink und Kupfer in salzsaurer Lösung.

Trennung von Eisen und Nickel.

Die hier beschriebene, durch viele Versuche bestimmt ausprobierte Modifikation der Trennung des Eisens in wasserstoffsuperoxydammoniakalischer Flüssigkeit von Nickel, Kupfer und Zink führt weitaus glatter und erfolgreicher zum Ziele als die ihrer Unsicherheit halber nur selten angewandte Abscheidung des Eisens von den genannten Metallen durch bloſses Zugeben von überschüssigem Ammoniak zu der beliebig angesäuerten kochend heiſsen Lösung derselben.

Zur Trennung von Eisen und Nickel verwandten wir Eisenammoniakalaun und Nickelammonsulfat. Von beiden je 0.5 g abgewogen und in 25 ccm Wasser unter Zusatz von 6—7 ccm konz. Salzsäure gelöst, fällten wir das Eisen daraus durch Eingieſsen in ein Gemisch von 30 ccm konz. Ammoniak + 25 ccm Wasserstoffsuperoxyd + 20 ccm Wasser und erwärmten auf dem Wasserbade bis zum Absetzen des Niederschlags. Den mit heiſsem Wasser ausgewaschenen Niederschlag fanden wir bei mehreren Versuchen noch etwas nickelhaltig, weshalb eine zweite Fällung des Eisens nötig war. Wir lösten den Eisenniederschlag auf dem Filter mit 5 ccm heiſser verdünnter Salzsäure unter Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd auf, was gar keine besondere Mühe verursacht, und fällten darauf das Filtrat genau so wie das erste Mal. Jetzt erwies sich das Eisen vollkommen nickelfrei. Die Nickelfiltrate dampft man ein zur Verjagung des freien Ammoniaks und fällt nun direkt unter Zugabe von 1 g Hydroxylamin[1] mit überschüssigem Natron in der Kochhitze, wäscht den abfiltrierten Niederschlag mit siedendem Wasser gut aus und bringt ihn als NiO zur Wägung.

Analytische Resultate:

I. 0.5606 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2.12H_2O$ + 0.5322 g $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ = 1.0928 g angew. Subst. gaben = 0.0934 g Fe_2O_3 (ber. = 0.0930 g) = 8.55 % (Theorie = 8.51 %) und 0.1016 g NiO (ber. = 0.1007 g) = 9.30 % (Theorie = 9.21 %).

II. 0.5822 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2.12H_2O$ + 0.4986 g $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2.6H_2O$ = 1.0808 g angew. Subst. gaben = 0.0978 g Fe_2O_3 (ber. = 0.0966 g) = 9.06 % (Theorie = 8.95 %) und 0.0944 g NiO (ber. = 0.0943 g) = 8.74 % (Theorie = 8.74 %).

---

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **26**, 2335 u. **27**, 2231.

Trennung von Eisen und Zink.

Ein Gemenge von 0.5 g Eisen-Ammonalaun und 0.3 g Zinkoxyd wurde in 5 ccm Salzsäure 1 : 3 gelöst, etwas verdünnt, darauf mit 15 ccm konz. Salzsäure versetzt und nun in ein Gemisch von 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd, 40 ccm konz. Ammoniak + 30 ccm Wasser eingegossen, der Eisenniederschlag alsdann nach Erwärmen und Absetzen abfiltriert, ausgewaschen und, da er noch Spuren von Zink enthielt, wieder wie früher angegeben gelöst und ein zweites Mal unter den gleichen Bedingungen bei Gegenwart von 10 ccm konz. Salzsäure gefällt. Die Zinkfiltrate werden vollkommen zur Trockne eingedampft und so lange auf offenem Luftbade und direkt erhitzt bis die Ammonsalze verjagt sind. Darauf nimmt man mit einigen Tropfen Salzsäure und ca. 50 ccm heifsem Wasser auf, filtriert und fällt die entsprechend verdünnte heifse Lösung mit Natriumkarbonat. Das Zinkkarbonat filtriert man nach dem Absetzen ab, wäscht so lange mit heifsem Wasser aus, bis das ablaufende Wasser neutrale Reaktion zeigt, trocknet und wägt als Zinkoxyd.

0.4828 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ + 0.3866 g ZnO = 0.8694 g angew. Substanz gaben = 0.0816 g Fe_2O_3 (ber. = 0.0810 g) = 9.39 % (Theorie = 9.21 %) und 0.3857 g ZnO = 44.37 % (Theorie = 44.46 %).

Trennung von Eisen und Kupfer.

0.5 g Eisen-Ammon-Alaun und ebensoviel Kupfervitriol wurden in 20 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Salzsäure gelöst und die erhaltene Lösung in ein Gemisch von 30 ccm konz. Ammoniak + 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd unter Umrühren eingegossen, die Fällung auf dem Wasserbade bis zum Absetzen des Eisenniederschlags erhitzt, abfiltriert und gut mit kochendem Wasser ausgewaschen. Auch hier war eine zweite Fällung zur absoluten Reinheit des Eisens erforderlich. Diese letzte Fällung enthielt aber keine Spur Kupfer mehr und konnte nach dem Auswaschen gewogen werden. Die Kupferfiltrate konzentriert man bis zur Verjagung des freien Ammoniaks, fügt jetzt erst 10 ccm konz. Schwefelsäure unter nachträglicher Verdünnung hinzu und dunstet nun vollständig ein zur Vertreibung der vorhandenen Salzsäure, alsdann nimmt man mit 250 ccm Wasser auf und fällt in der Wärme mit Schwefelwasserstoffgas aus. Den gut gewaschenen und trockenen Niederschlag von Kupfersulfid glüht man zuerst an der Luft, später im Sauerstoffstrome und wägt als Kupferoxyd.[1]

[1] *Ber. deutsch. chem. Ges.* 26, 2910.

0.5536 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ + 0.5586 g $CuSO_4 . 5H_2O$ = 1.1122 g angewandte Substanz gaben = 0.0936 g Fe_2O_3 (ber. = 0.0919 g) = 8.42 % (Theorie = 8.26 %) und 0.1768 g CuO (ber. = 0,1777 g) = 15.90 % (Theorie = 15.77 %).

3. Trennung des Eisens von Nickel, Zink und Kupfer in essigsaurer Lösung.

Die Trennung obiger Metalle in ammoniakalischer Lösung unter Zuhilfenahme von Wasserstoffsuperoxyd gestaltet sich beim Arbeiten nur in essigsaurer Lösung noch weit einfacher, insofern das nebenbei gebildete Ammonacetat schon bei niederen Temperaturen sich verflüchtigt und daher ein bloſses Verdampfen der Eisenfiltrate auf dem Wasserbade genügt, um die Flüssigkeit fast ammonsalzfrei zu bekommen, ein Vorteil, den man nicht genug schätzen kann im Hinblick auf eine damit erreichte direkte Ausscheidung des Zinks durch Binatriumkarbonat, sowie des Kupfers durch Ätznatron und der bedeutend erleichterten Fällung des Nickels mit letzterem Reagens.[1] Wir arbeiteten mit demselben Ausgangsmaterial und mit denselben Quantitäten wie sonst, nahmen aber als Lösungsmittel nur Eisessig, bezw. entfernten vorhandene andere flüchtige Säuren erst durch Eindampfen zur Trockne. Für jede Analyse wandten wir 30 ccm [je 15 + 15] Eisessig an, der mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt wurde. Die Fällung erfolgte in einem Gemisch aus 40 ccm konz. Ammoniak, 25 ccm Wasserstoffsuperoxyd + 20 ccm Wasser. Die Wiederlösung des Eisenniederschlags behufs nochmaliger Fällung desselben wurde nur mit Eisessig bewirkt. Zu diesem Zweck breiteten wir das ausgewaschene Filter samt dem Niederschlag auf eine groſse Uhrschale (Deckglas) aus, brachten zunächst die Hauptmenge Niederschlag durch Abspritzen mit einem dünnen Wasserstrahl in ein Becherglas und übergossen dann das Filter dreimal hintereinander mit je 5 ccm heiſsem Eisessig, um so auch die letzten Spuren von Eisen zu lösen. Die so erhaltenen Lösungen nebst dem noch erforderlichen Waschwasser wurden jedesmal in das die Hauptmenge Niederschlag enthaltende Becherglas gespült und dessen Inhalt bedeckt so lange erwärmt, bis vollkommene Lösung erfolgt war. Hierauf wird von neuem gefällt wie oben und das Eisen gewogen. Die Filtrate von Nickel, Zink und

[1] Alle Versuche, Zink und Nickel aus stark salmiakhaltiger ammoniakalischer Lösung durch Ammonium- oder Natriumsulfid vorerst zu entfernen etc. erwiesen sich als minderwertig gegenüber dem langwierigen vollständigen resp. teilweisen Abrauchen der vorhandenen Ammonsalze.

Kupfer dampft man auf dem Wasserbade völlig ein, nötigenfalls am Ende unter erneutem Zusatz von etwas Wasser und erhitzt, den Rückstand schiefslich noch $^1/_4$ Stunde entsprechend höher auf einem offenen Luftbade. Jetzt kann die quantitative Fällung des Zinks mit Natriumkarbonat und diejenige des Nickels und Kupfers mit Natron unmittelbar ohne jede Schwierigkeit in bekannter Art erfolgen. Spuren von noch vorhandenem Ammoniak lassen sich durch etwas verlängerte Erhitzung der erhaltenen Fällung mit Leichtigkeit vertreiben.

Analytische Resultate:

I. 0.5160 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ + 0.3086 g $Ni(NH_4)_2(SO_4)_2 . 6H_2O$ = 0.8246 g angew. Substanz gaben = 0.0868 g Fe_2O_3 (ber. = 0.0856 g) = 10.53 °/₀ (Theorie = 10.38 °/₀) und 0.0581 g NiO (ber. = 0.0584 g) = 7.05 °/₀ (Theorie = 7.08 °/₀).

II. 0.5980 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ + 0.3202 g ZnO = 0.9182 g angewandte Subst. gaben = 0.1002 g Fe_2O_3 (ber. = 0.0992 g) = 10.91 °/₀ (Theorie = 10.81 °/₀) und 0.3190 g ZnO = 34.76 °/₀ (Theorie = 34.87 °/₀).

III. 0.5261 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 . 12H_2O$ + 0.5070 g $CuSO_4 . 5H_2O$ = 1.0286 g angew. Subst. gaben = 0.0884 g Fe_2O_3 (ber. = 0.0877 g) = 8.59 °/₀ (Theorie = 8.53 °/₀) und 0.1623 g CuO (ber. = 0.1612) = 15.75 °/₀ (Theorie = 15.68 °/₀).

Nachtrag.

Die von uns im vorstehenden mitgeteilte Trennung des Arsens von Eisen und Mangan ist rasch und leicht ausführbar und hat sich in der Praxis unseres Laboratoriums jederzeit bewährt. Wir ziehen dieselbe der immer mit Schwierigkeiten verknüpften, langwierigen und unangenehmen Ausfällung des Arsens in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoffgas, Wiederlösung des dabei entstehenden Gemisches von Sulfür und Sulfid u. s. w. bedingungslos vor. Ähnliches läfst sich von der Trennung des Arsens als Ammon-Magnesium-Arseniat bei Gegenwart von Weinsäure behaupten, welche infolge von Mitreifsungen basischer Salze und der nachträglichen Abscheidung des Eisens als Sulfür gleichfalls mit recht empfindlichen Mängeln behaftet ist. Mit am besten sind uns die letzteren Trennungen in Ammoniumcitratlösung und Fällung des Arsens durch berechnete Mengen von Magnesiumchlorid[1] gelungen. Ebensowenig kann die viel zu umständliche Natriumsulfidtrennung mit dem Natriumhyperoxydverfahren konkurrieren.

Über die völlig genauen und auch schnell ausführbaren Trennungen des Arsens von Eisen, Kupfer etc. in einem trocknen Salz-

[1] *Diese Zeitschr.* VI, 307.

säurestrome, welche gegenwärtig Herr A. GROOS fortsetzt, s. diese Zeitschrift **9**, 274.[2]

Selbstverständlich haben wir nicht verabsäumt, die Trennung des Arsens von Eisen und Mangan einzig und allein mit Natronlauge resp. Sodalösung nach der umgekehrten Fällungsweise zu bewerkstelligen; wir überzeugten uns aber bald, dafs diese Trennungen hier nicht so glatt und sicher verlaufen wie nach der eingangs von uns beschriebenen Methode. — Die Trennung des Eisens von Nickel, Zink und Kupfer ist zunächst im Interesse der Sicherstellung und allgemeineren Einführung der Ammonmethode unternommen worden. Die doppelte Fällung des Eisens bei Gegenwart von Salzsäure und Salpetersäure unter den genannten Bedingungen hat sich nicht nur als ein praktisches, sondern auch als ein sehr genaues Verfahren erwiesen, da die nochmalige Lösung resp. Wiederfällung des niedergeschlagenen Eisens gar keinen nennenswerten Aufwand an Zeit und Arbeit erfordert,[3] sondern sich unmittelbar rasch ausführen läfst, viel rascher beispielsweise als eine quantitative Reinausfällung durch Schwefelwasserstoffgas in saurer Lösung. Der bei Gegenwart von 15 ccm Eisessig erzielte erstmalige Niederschlag von Eisenhydroxyd enthält noch geringere Spuren von Nickel, Zink oder Kupfer, und dürfte uns ein fortgesetztes Studium gerade dieser Ausfällungsart wohl bald zur Vermeidung einer zweimaligen Abscheidung des Eisens führen. Gleichzeitig verspricht aber auch die Ammonacetatgrundlage bei Mitanwendung von Druck die erwünschte Vereinfachung der Ammoniakmethode, zumal erst ganz kürzlich diese äufserst wirksame Manier der quantitativen Trennung dem einen von uns in Gemeinschaft mit H. E. v. CLOEDT schon bei einmaliger Fällung vollkommen genaue Resultate gab für die Bestimmung des Chroms in Mangan-, Eisen- und Aluminium- und des Mangans in Zinkverbindungen.[1] Damit war die Wasserstoffsuperoxydmethode in ein neues Stadium der Entwickelung getreten, dessen weitere Verfolgung uns hoffentlich noch manche wertvolle Vorzüge der mit ihr möglichen, zahlreichen quantitativen Trennungen erkennen lassen wird.

[1] Die Arbeiten von E. FISCHER, GOOCH, PHELPS, MOSELEY, FRIEDHEIM und MICHAELIS über die Abdestillation des Arsenchlorürs aus Lösungen befinden sich in *Lieb. Ann.* **208**, 182, *Diese Zeitschr.* **7**, 123 und 127 und *Ber. deutsch. chem. Ges.* **28**, 1414.

[2] *Diese Zeitschr.* 8, 306. [3] *Diese Zeitschr.* **10**, 398 und 405.

Heidelberg, Universitätslaboratorium, September 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1895.

Über eine eigenartige Darstellungs- und Bildungsweise grofser Kalk- und Strontiankrystalle und über Gasglühöfen.

Von

G. Brügelmann.

Mit 4 Figuren im Text.

Einleitung.

Im Jahre 1877[1] habe ich nachgewiesen, dafs die bis dahin nur als amorph-erdig bekannten alkalischen Erden auf sehr einfache Weise, nämlich durch Schmelzen und Zersetzen ihrer Nitrate mittelst Wärme, in regulären Würfeln, mit dem spez. Gewicht $CaO = 3.251$, $SrO = 4.750$, $BaO = 5.722$, erhalten werden.

Die damals dargestellten Krystalle waren indessen sehr klein, oder wenn gröfser, bis zu 1 mm beim Kalk, von nicht genügender Entwickelung, so dafs es mir immer wünschenswert erschienen ist, wenigstens den Kalk, einen der verbreitetsten und wichtigsten Körper, in für Sammlungen und Demonstrationen geeigneten schönen und grofsen Krystallen darstellen zu können.

Dieses Ziel ist jetzt nicht nur für den Kalk, sondern auch für den Strontian erreicht. Da die angestellten zahlreichen vergleichenden Versuche aufserdem eine sehr eigenartige Darstellungs- und Bildungsweise sowie krystallogenetisch bemerkenswerte Ergebnisse gezeitigt haben, so mag das Erreichte nachstehend mitgeteilt werden.

Dasselbe gipfelt in der Erzeugung wasserklarer, oft prächtig glänzender Kalk- und Strontiankrystalle mit einer Kantenlänge bis zu 2 mm, sowie beim Kalk in der durch die abgemessene Wirkung einer bestimmten Störung hervorgerufenen Bildung von, ebenfalls regulären, Halbkrystallen mit einer Kantenlänge bis zu 1 cm.

Diese Mafse beziehen sich sämtlich nur auf den freiliegenden Krystallteil, während, was auf dem Bruche der erhaltenen Krystall-

[1] *Wied. Ann.* (1877) 2, 466 und (1878) 4, 277. — Spätere Beobachtungen krystallisierten Kalkes rühren von A. Levallois und S. Meunier (1880), sowie von C. Rammelsberg (1886) her, und eine spätere Darstellung von CaO, SrO und BaO im krystallisierten Zustande gelang H. Moissan (1892—1895) in seinem elektrischen Ofen. Referate und Quellenangabe u. a. im *Chem. Centrbl.*

krusten ohne weiteres deutlich sichtbar ist, die Krystalle oft die Höhe der ganzen Kruste, d. i. beim Kalke bis zu 1.6 cm und beim Strontian bis zu 5.5 mm, erreichten.

Um die Bedingungen für solche Resultate zu schaffen, mufs, was ich seit 1891 erkannt habe, die ursprünglich von mir befolgte Methode, geschehe dies nun so oder so, in der Art ausgeführt werden, dafs

1. sowohl beim CaO wie beim SrO die Erhitzung des Darstellungsgefässes nur seitlich, bei kleineren Gefäfsen, wie den angewandten, nur von Einer Seite in richtiger Stärke und Ausdehnung geschieht, dafs

2. beim CaO nur wasserfreies, also auch vollkommen getrocknetes Nitrat benutzt wird, und dafs

3. sowohl beim CaO wie beim SrO die Zersetzung nur bei völliger Dichtung der Gefässe stattfindet, damit ein Eindringen der Luft und der Feuergase und mit diesen auch des Wassers unmöglich ist.[1]

Nur bei der durch die seitliche Erhitzung bewirkten möglichsten Lokalisierung der Zersetzung erreicht man nämlich die für die Bildung grofser Krystalle erforderliche Stoffanhäufung in Gestalt einer auf der erhitzten Seite des Gefäfses, gerade oberhalb des Spiegels der eben geschmolzenen Masse, entstehenden Krystallkruste; denn nur da, wo Blasenwerfen und Schaumbildung, also Zerlegung stattfindet, kann sich Oxyd abscheiden.

Andererseits ist die Anwendung trockenen Calciumnitrates zur Darstellung wasserklarer Krystalle als des eigentlich Charakteristischen, ohne Störung Entstandenen, deshalb unumgänglich, weil sonst durch das auf der einen Seite noch in unzersetztem Nitrate eingeschlossene Wasser, während auf der anderen die Schmelzung und Zersetzung schon begonnen hat, ebenso wie bei der Darstellung in ungenügend schliefsenden Gefäfsen durch Eindringen der umgebenden Gase, Calciumhydroxydbildung, in letzterem Falle auch Strontiumhydroxydbildung, in wechselnder Menge mit wechselnden Resultaten im Gefolge eintritt.

Hierdurch aber wird die erwähnte Störung hervorgebracht; denn arbeitet man, bei gänzlichem Abschlusse der Feuergase und der Luft mit trockenem Calciumnitrat, so erhält man wasserklare Krystalle, arbeitet man dagegen im Übrigen genau ebenso,

[1] Den Einflufs der Feuergase hatte ich bereits, l. c. (1878) S. 279, bemerkt.

setzt aber trockenes Calciumhydroxyd — $Ca(OH)_2$ — in steigenden Quantitäten zu, so werden die Krystalle und damit auch die Krystallkrusten allmählich trüber und bemerkenswerterweise gröfser und nehmen mehr und mehr einen lamellar-treppenförmigen, oft gekrümmten und kleine rundliche Vertiefungen zeigenden Bau an, bis bei einem Hydroxydzusatz von nur etwa 1 % das Maximum erreicht ist, welches sich für den Aufbau solcher Halbkrystalle als zulässig erwiesen hat, wenn dieselben in ihrer Art noch als gut entwickelt gelten sollen.

Beim Trocknen des Calciumnitrates für die Darstellung ist die Erwärmung also vorsichtig in der Weise zu leiten, dafs das Wasser bereits unterhalb der Zersetzungstemperatur, welche nur so wenig über dem Schmelzpunkte liegt, dafs sie mit diesem fast zusammenfällt, entweichen kann. Da dieselbe beim Strontiumnitrat wesentlich höher als beim Calciumnitrat liegt, so wird eingeschlossenes Wasser sich bei Erhitzung desselben verflüchtigen können, bevor Oxyd- und damit Hydroxydbildung erfolgt. Hierdurch erklärt sich, dafs die Verwendung nichtgetrockneten Strontiumnitrates, ja sogar diejenige des Salzes von der Formel $Sr(NO_3)_2 + 4H_2O$ keinen, oder doch keinen bemerkbaren Nachteil von der Art des beim Kalk beobachteten mit sich gebracht hat. Immerhin mag man aber auch das Strontiumnitrat vor seiner Benutzung trocknen, denn bei so subtilen Versuchen, wie den in Frage stehenden, thut man gut, von vornherein auch die kleinste Vorsichtsmafsregel auf das Sorgfältigste zu beachten.

Den Baryt (BaO) konnte ich nach wie vor nur in sehr kleinen, jedenfalls nicht makroskopischen Krystallen erhalten, weil hier kein genügendes Steigen und Stehen des Schaumes der Schmelze — dieselbe wird spezifisch zu schwer sein — erreichbar war und somit auch keine oder doch nur eine ungenügende lokale Oxydanhäufung im Schaume eintreten konnte.

Doch liegt hierin kaum ein Nachteil, denn die drei alkalischen Erden krystallisieren ja, auf dem beschriebenen Wege erhalten, identisch. Auch der Strontian wäre dementsprechend nur der Vollständigkeit wegen zu beachten, wenn er nicht einfacher und schneller als der Kalk darstellbar wäre und, obgleich nur selten rein weifs, im Übrigen aber, nach den besten der erhaltenen Resultate zu urteilen, besonders schön krystallisierte.

Bei den nicht weifsen Präparaten handelt es sich keineswegs um Verunreinigungen von irgend welchem Belange, sondern nur um

minimale Beimengungen, herrührend von einem bald etwas stärkeren, bald etwas schwächeren Angriffe des angewandten Platins; einzelne abgesprengte Krystalle erscheinen demgemäfs auch ganz oder fast farblos.

Zu brauchbaren Resultaten führt jeder gut verlaufene Versuch. sobald es sich nur um das Wesentlichste, die Form, handelt; das Schönste aber ist bei beiden Oxyden eine grofse Seltenheit und Kostbarkeit und hat höchstens 5 % der von mir, nach Feststellung der Versuchstechnik ausgeführten, also eine Schätzung ermöglichenden Krystallisationen betragen.

I. Die Öfen.

Da die Erwärmung eine möglichst gleichmäfsige sein soll, mufs vor allem die Flamme vor Zug bewahrt und in die Gasleitung ein Druckregulator eingeschaltet werden. Zu diesem Zwecke habe ich mich mit bestem, dauerndem Erfolge des Regulators von JAMES STOTT & Co.[1] in Oldham (England) bedient.

Jeder Glühapparat, welcher die mitgeteilten Versuchsbedingungen einzuhalten gestattet, ist brauchbar, so der Gasofen von H. SEGER[2] mit acht Brennern.

Ich habe es indessen vorgezogen, zwei der besonderen Aufgabe genau angepafste, viel einfachere Apparate aus bereits bekannten, leicht zugänglichen, vorzüglichen THOMAS FLETCHER'schen Gegenständen[3] zusammenzustellen, nämlich aus Demjenigen der „Special high power burners", welcher einen Drahtnetzdurchmesser von „2$^3/_4$ inches" oder 7.5 cm (bei abgenommenem Ring) besitzt (S. 63), und dem „Perfected injector gas furnace body" (No. 6, S. 125—126) der Preisliste No. 190 vom Mai 1895 von FLETCHER, RUSSEL & Co., Thynne Street, Warrington (England).

Der Eine der erhaltenen Apparate mag als der Krystallisationsofen (Fig. 1, 1a und 1b), der andere als der Glühofen, (Fig. 2) bezeichnet werden. Die Teile passen so gut zu einander, als wenn sie von vornherein zu gemeinschaftlicher Benutzung hergestellt worden wären. Die Chamottemasse der Apparate ist so weich, dafs ihre Bearbeitung, namentlich nach dem Anfeuchten mit Wasser, ein Leichtes ist.

[1] Vertreter für Deutschland: MARTIN MARCUS, Berlin SW, Kreuzbergstr. 5.
[2] *Thonindustrie-Ztg.* 1889, 16.
[3] Bezugsquelle: C. GERHARDT (MARQUART's Lager chem. Utensilien), Bonn.

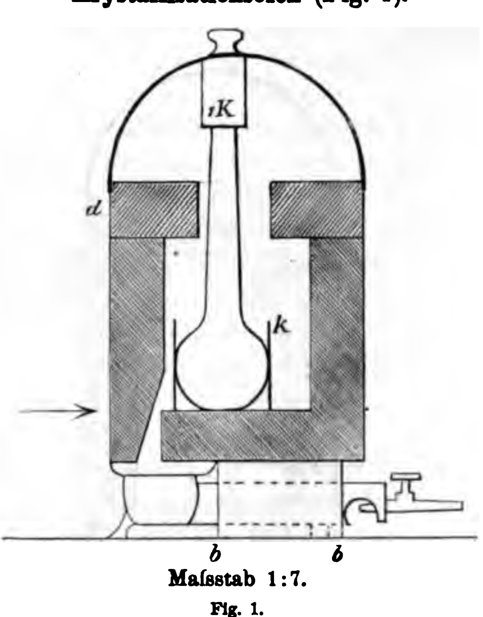
Die Konstruktion und Benutzung der Ofen geht in der Hauptsache deutlich aus den Figuren hervor, soweit dies indessen nicht der Fall, ist es nachstehend mitgeteilt.

Sämmtliche Figuren entsprechen genau dem Mafsstab 1 : 7. Schraffiert sind nur die Chamotte- und Thonteile.

Die vorhandenen seitlichen Öffnungen beider Öfen, sowie die vorhandenen Offnungen sämtlicher Deckel *d*, *e*, *f*, *g* sind mit feuerfestem Kitt, allenfalls auch mit Lehm oder Thon, geschlossen worden. Die Brenner erhalten an Stelle des vorhandenen Gaszutrittrohres, zum Zwecke genauester Regulierung, ein eben solches mit Stellschraube, wie es sich an den kleinsten Gebläsebrennern zu Fletcher's „Perfected injector gas furnaces“ (No. 00 und 1) befindet. Dasselbe pafst ohne weiteres; seine Bohrung wird auf 4.5 mm erweitert.

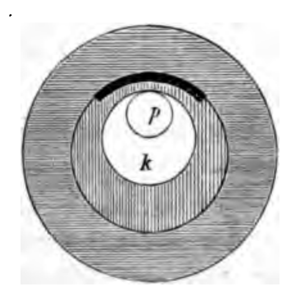
Die Form des Flammenzutrittspaltes beim

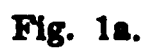
Krystallisationsofen (Fig. 1).

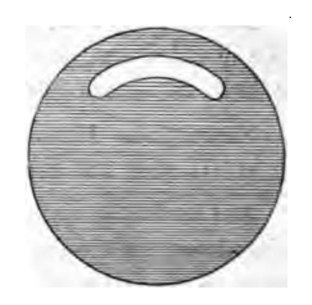


Mafsstab 1:7.
Fig. 1.

ergiebt sich aus den Figuren 1, 1a und 1b, und zwar bedeutet 1 die Ansicht des Schnittes durch die Ofen- und Brenneraxe, 1a diejenige von oben durch die Ofenaxe und 1b diejenige von unten.



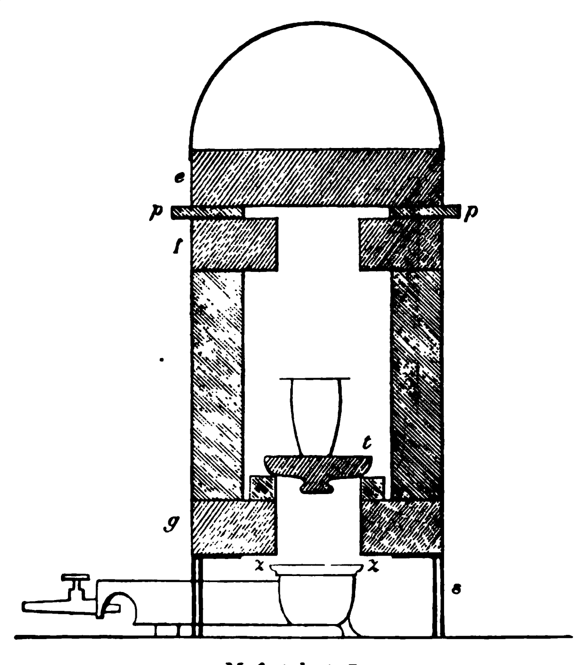




Mafsstab 1:7.

Fig. 1a. Fig. 1b.

An der oberen Seite des Ofenbodens, in der Höhe des Pfeiles, hat der Spalt 1 cm, an der unteren 2.3 cm Breite. Demselben entsteigt eine dem Zwecke durchaus entsprechende, nur von Einer Seite und namentlich nicht von unten wirkende Flamme gleichsam als ein auf der ganzen Länge im Ofen fast gleich breites, feuriges Band. Die Flamme entweicht durch die im Deckel *d* befindliche cylindrische Bohrung von 7 cm Durchmesser, welche zentral, oder, unter Benutzung der schon vorhandenen Öffnung, auch etwas exzentrisch angebracht ist.



Mafsstab 1:7.
Fig. 2.

Der Ofen ruht genau und dicht schliefsend auf dem Brennerrand und auf einer über das Brennerrohr gestellten kleinen eisernen Brücke *b* von etwa 12×12 cm Fläche und etwa 2 mm Blechstärke.

In Fig. 2, den

Glühofen,

wieder im Schnitt durch Ofen- und Brenneraxe darstellend, bedeutet *t* einen gewöhnlichen Thontiegeldeckel von 10 cm Durchmesser und etwa 1.5 cm Dicke, welcher als Träger für die Gefäfse dient und auf drei je 2 cm hohen Thonprismen oder auch Stückchen aus feuerfester Masse ruht.

Der den Ofen schliefsende Deckel *e* ruht ebenfalls auf drei Prismen oder Stückchen *pp* aus feuerfester Masse, aber nur von 8—10 mm Höhe und etwas über die äufsere Ofenwand hinausragend, damit das Bandeisen des Deckels nicht abfallen kann.

Die beiden Deckel *f* und *g* enthalten cylindrische, senkrechte, zur Ofenaxe zentrale Bohrungen von 8.2 cm Durchmesser.

Etwa zwischen dem Ofencylinder und den Deckeln sich zeigende Räume dichtet man mit feinem Sande.

Man achte sorgfältig darauf, dafs der Raum *zz* zwischen Brennerring und dem als Unterlage dienenden Deckel *g* etwa $^1/_2$ cm, zwischen dem Brennerdrahtnetz und dem Deckel *g* also etwa 1 cm beträgt, und dafs das Drahtnetz stets Rufsfrei ist.

Sollen Porzellankolben ohne vorheriges Abbrechen des Halses im Ofen geglüht werden, so schliefst man denselben nur mit Einem der zugehörigen durchbohrten Deckel und die Öffnung des letzteren durch einen über den herausragenden Kolbenhals gestellten Thontiegel oder eine Chamottekapsel. Die Temperatur bleibt dann indessen unterhalb derjenigen, welche bei der Bedeckung des Ofens nach Fig. 2, auch unter Weglassung des unteren Deckels *f*, erzielt wird.

Der Ofen ruht auf dem Eisengestell *s*.

Die höchste Wirkung bei Anwendung des Doppeldeckels tritt ein, wenn die Flamme auf etwa 4—5 cm von ihrem Austritt an ringsum sichtbar ist und entspricht dem H. Seger'schen Brennkegel No. 9 auf dem Träger *t*, 7 cm höher dem Brennkegel No. 8 und etwa 5 cm unter dem Deckel dem Brennkegel No. 7. Nach den Seiten hin, wo die Flamme aufsteigt, ist die Temperatur etwas höher als in den korrespondierenden mittleren Ofenlagen.

Mit einfachem Deckel, also unter Fortlassung des Deckels *f*, ist der Verschlufs des Ofens bequemer zu handhaben, aber die Lei-

stungsfähigkeit desselben in allen korrespondierenden Lagen etwa um einen SEGER-Kegel geringer, erreicht indessen immer noch mit Leichtigkeit Kupferschmelzhitze.

Das bei höchstem Effekt den Ofen verlassende Licht macht einen durchaus weifsen Eindruck.

Den Deckel *e* kann man mit einem kleinen Schauloch versehen.

Die Haltbarkeit beider beschriebenen Apparate ist eine derartige, dafs, nach den von mir benutzten Exemplaren, welche übrigens mit einem durch Verschraubung fest angezogenen Eisenblechmantel umgeben waren, zu urteilen, nach Ausführung von rund 600 Versuchen noch keine Abnahme der Brauchbarkeit zu bemerken ist. Die Öfen besitzen insbesondere keine leicht vergänglichen oder komplizierten, oft schwer ersetzbaren Teile, zumal aus Chamottemasse, wie die meisten anderen viel weniger handlichen Konstruktionen.

Der Preis eines jeden der beiden kompleten Ofen (Fig. 1 u. 2) stellt sich auf nur etwa 30 Mark.

Bei beiden Öfen beruhen meine sämmtlichen Angaben, namentlich bezüglich der Öffnungen und Zwischenräume, welche die Flamme zu passieren hat, auf sorgfältigen vergleichenden Versuchen.

Die benutzte Glühofengröfse gestattet sowohl die kleinsten wie schon relativ grofse Gefäfse, z. B. Tiegel bis zu 14.5 cm Höhe und 11.5 cm Öffnung anzuwenden und entspricht somit auch in dieser Beziehung, unter Belassung eines beträchtlichen Spielraumes, den experimentellen Zwecken, denen der Apparat dienen soll, in willkommener Weise.

Beim Gebrauche wird sich Jeder leicht von den aufserordentlichen Vorzügen des Ofens, welcher mit sehr einfachen Mitteln verhältnismäfsig viel zu erreichen gestattet und auch für viele andere Zwecke bestens geeignet ist, überzeugen.

II. Die Darstellung.

Die Darstellung des Kalkes geschieht in durch ein Kilogrammgewicht genau zu schliefsenden Porzellankolben[1] von rund 500 ccm

---

[1] Bezugsquelle: Königl. Sächs. Porzellanmanufaktur in Meifsen. Der äufsere Kugeldurchmesser des grofsen Kolbens ist = 11.5 cm, derjenige des kleinen = 9 cm; die abweichenden Zahlen der Preisverzeichnisse sind irrtümlich. Die Kolben werden leider viel zu wenig benutzt, denn sie eignen sich für viele Zwecke weit besser als Tiegel und Retorten.

Kugelinhalt, beschickt mit 500 g, und von rund 250 ccm Kugelinhalt, beschickt mit 250 g Calciumnitrat. In beiden Fällen verwendet man dieses nur wasserfrei und getrocknet (vergl. Einleitung) und setzt die Kolben in, ihrer Kugelgröfse genau angepafste, cylindrische Eisenkapseln *k* (Fig. 1, Kap. I) von 2 mm Wandstärke ein. Der Raum zwischen Kolbenkugel und Eisenkapsel wird mit feinem Sande ausgefüllt, und die Aufstellung im Krystallisationsofen geschieht so, dafs die Entfernung der Kapsel von der Ofenwand 10—12 mm beträgt (Fig. 1 und 1a).

Sollen die in der Einleitung besprochenen Halbkrystalle erzeugt werden, so bringt man vor dem Nitrate auf den Boden des Kolbens bis zu 1% trockenes Calciumhydroxyd. (Kap. IV, 6.)

Die Darstellung des Strontians geschah in Platintiegeln, einer von der Form der gröfsten Schmelztiegel der Königl. Manufakturen in Berlin und Meifsen und von 330 ccm Inhalt, der andere, wesentlich kleinere, von der aus Fig. 2, Kap. I, ersichtlichen Gestalt und von 130 ccm Inhalt. Die Wandstärke betrug bei beiden Tiegeln etwa 0.4 mm. Beschickt wurden dieselben mit beziehungsweise 125 g und 55 g wasserfreiem Strontiumnitrat. Sie wurden direkt der Flamme des Krystallisationsofens ausgesetzt und so exzentrisch aufgestellt, dafs der Raum auf der erhitzten Seite, zwischen dem oberen Rande des Gefäfses und der Ofenwand, wie bei der Aufstellung der Eisenkapsel sammt dem Kolben (Fig. 1, Kap. I), 10 bis 12 mm beträgt. Fig. 1a zeigt die Aufstellung der kleinen Kolbenkapsel *k* und des kleinen Tiegels *p* von oben gesehen.

Mindestens auf ein Drittel des Umfanges müssen die Platintiegel auf der zu erhitzenden Seite durch Glaspapier oder nötigenfalls noch stärker wirkende Mittel — zweckmäfsig in horizontaler Richtung — rauh gemacht sein, weil sonst die Entstehung der Krystallkrusten insofern sehr fraglich ist, als sie, infolge zu grofser Glätte des Metalles, noch während der Zersetzung in die Schmelze fallen oder gar nicht entstehen.

Den Verschlufs der Tiegel bildet ein ganz dünnes Platinblech und ein darüber gelegter Thontiegeldeckel. Beide stehen ringsum einige Millimeter über, das Platinblech etwas mehr als der Deckel und schliefsen, selbst vollkommen plan, die ebenfalls plane Tiegelöffnung aufs beste.

Die gleichzeitig als Schauloch dienende Deckelöffnung des Krystallisationsofens kann bei der Darstellung des Strontians halb geschlossen werden.

Zersetzung und Krystallisation werden mit Hülfe der Stellschraube, d. i. des Schraubenhahnes am Brenner, so geregelt, dafs dieselben beendet sind in jeder der beiden Kolbengröfsen in etwa 3—5 Stunden, gerechnet vom Schmelzen der Masse an bis zum Festwerden derselben und bei beiden Tiegelgröfsen in etwa 1 bis 1.5 Stunden, gerechnet vom ersten eben erkennbaren Erscheinen der fahl-gelbgrünen Nitratgasflamme, vielleicht untermischt mit etwas Karminrot des Strontians, bis zum Verschwinden derselben.

Um diese Zeiten einhalten zu können, orientiert man sich vorher mittelst besonderer Versuche über den Verlauf der Zersetzung durch häufiges Eintauchen eines dünnen, etwa 0.5 mm starken Nickeldrahtes in die Schmelze — bei den Tiegeln unter Anwendung in der Mitte durchbohrter Deckel — bis auf die tiefste Stelle des Gefäfsbodens. Sobald hierdurch die Gesammthöhe der Schmelze zu etwa 4.5 cm gefunden wird — nach dem Ende des Vorganges eine Zeit lang allmählich wachsend, dann wieder schneller abnehmend — ist auch das Tempo der Zersetzung annähernd getroffen.

Bei der Regulierung genügt zur Erzielung der gewünschten Beschleunigung oder Verlangsamung oft schon die Drehung des Schraubenhahnes um wenige Grade, weshalb also Vorsicht geboten ist.

Hat man erst das richtige Tempo erreicht, so sieht man weiterhin von jedem Probieren oder Regulieren ab, läfst aber trotzdem die Versuche zweckmäfsig nicht ganz aus dem Auge. Eine Verstopfung des Kolbenhalses, bei zu schnellem Verlaufe mit etwa nachfolgender Explosion, ist übrigens nicht oder kaum zu befürchten, weil die Flamme den Hals bis oben hin bespült und etwa dahin gelangendes Nitrat flüssig erhält.

Nach der eben erwähnten Beendung der Krystallisation, und nachdem die Gasentwickelung ganz oder fast ganz aufgehört, hat man auch den Glühofen angezündet und setzt, sobald er eine beträchtlich höhere Temperatur als der Krystallisationsofen zeigt, in der die Hydroxyde und Karbonate des Calciums und Strontiums nicht bestehen, also durch den Einflufs der Feuergase sich auch nicht bilden können, die Kolben mit kleinen, lose aufliegenden Deckeln, aber ohne Eisenkapseln, mittelst einer passenden Zange, die Tiegel ohne Thondeckel, (um diese wieder zu benutzen) aber mit aufliegendem Platinblech und mit Hülfe eines passend gebogenen, genügend dicken Eisendrahtes direkt aus dem Krystallisations- in den daneben befindlichen Glühofen und beläfst sie darin, bei stärkster

Glut, mindestens 2 Stunden lang. Hierdurch wird aus den im Übrigen schon vollkommen fertigen Krystallkrusten der Rest alles Flüchtigen ausgetrieben und beim Kalke insbesondere erreicht, dafs sich einmal die Krusten leicht und glatt vom Porzellan ablösen und das andere Mal durch Vertreibung der braunen, besonders bei wasserklaren Krusten aufserordentlich fest haftenden Nitratgase rein weifs brennen.

Man kann sich beim Kalk, nach dem Abbrechen des Kolbenhalses, beim Strontian durch schnellstes Lüften des schliefsenden Platinbleches, vor diesem stärksten Glühen davon überzeugen, ob die Krystallisation gut genug ausgefallen ist, um die Vornahme desselben zu rechtfertigen; allerdings verlangt hierbei der Strontian die äufserste Vorsicht.

Nach Verlauf der 2 Stunden hebt man die Gefäfse in voller Glut aus dem Ofen und bringt sie schnell in einen mit CaO, SrO oder BaO beschickten passenden Exsiccator, rings von einer dicken Eisenkapsel umgeben, damit das Glas des Exsiccators nicht springt.

Sobald Erkaltung eingetreten ist — nicht vorher, weil die Krystallkrusten warm leichter durch Wasseranziehung trübe werden und sich weniger gut von den Gefäfswänden lösen — entfernt man die Krusten aus den Gefäfsen, bei den Kolben durch vorsichtiges Zerschlagen derselben, beim Platin durch gelindes Zusammendrücken des Tiegels senkrecht in der Richtung zur Kruste, bricht diese nach Wunsch mit einer Kneifzange in kleinere Stücke und verschliefst das Brauchbare bis zur endgültigen Präparation in ein trockenes Glasrohr, den Raum zwischen Krystallen und Stopfen mindestens auf eine Strecke von 15 cm, je nachdem mit kleinen CaO- oder SrO-Stückchen, anfüllend.

III. Erläuterungen zur Darstellung.

1. Der Kalk läfst sich nicht in Platintiegeln darstellen, weil er so fest darin haftet, dafs er nicht herauszubringen ist. Seine Darstellung in Porzellantiegeln empfiehlt sich deshalb nicht, weil die Dichtung der Tiegel mit Rücksicht auf ihre grofse Öffnung unsicherer ist, aber auch die Zersetzung in denselben durchschnittlich mindestens um die Hälfte langsamer erfolgt — und zwar bei richtigem Tempo — als im Kolben, ohne dafs die Krystalle deshalb gröfser werden. Umgekehrt gelang die Zersetzung des Strontiumnitrates in Porzellan deshalb nicht in erwünschter Weise, weil das

so erhaltene Oxyd stets trübe und nie, wie in Platin wenigstens ab und zu, rein weifs war.

2. Das Platin der Tiegel sei nicht zu weich, weil dieselben sonst in der Glut leicht dauernde Deformationen erleiden.

3. Andere Gefäfsmaterialien als Porzellan und Platin und andere Gefäfsformen als die benutzten konnten aus diesem oder jenem Grunde weder beim Kalke noch beim Strontian in Betracht kommen.

4. Der angewandte Verschlufs der Gefäfse genügt erfahrungsgemäfs, da die Zersetzungsprodukte unter solchem Drucke entweichen, dafs schon hierdurch das Eindringen von Gasen unmöglich wird. Wäre dies dennoch der Fall, so hätten, zumal bei der Darstellung des Kalkes, selbst bei Anwendung wasserfreien und getrockneten Nitrates, die Krystalle nicht wasserklar werden können (vergl. Einleitung). Allerdings mufs sowohl beim Verschlufs der Kolben wie der Tiegel aufs Sorgfältigste beachtet werden, dafs die Öffnungen der Gefäfse und die aufgelegten Schlufsstücke vollkommen plan, sowie diese letzteren genau und fest angedrückt liegen. Man kann hierin ein Übriges dadurch thun, dafs man eine elastische Schicht von etwa 4—5 mm dicker Asbestpappe einschaltet. Man bedeckt dann die Kolben und Tiegel mit einer kleinen, etwas überstehenden Scheibe von ganz dünnem Platinblech, legt darauf die Asbestplatte und stellt auf diese das Kilogrammgewicht. Bei den Kolben, also bei der Kalkdarstellung, kann das Platin- durch ein Nickelblech ersetzt werden.

5. Bei Anwendung der genannten Nitratmengen bilden sich die Krystallkrusten in einer den Gefäfsraum richtig ausnutzenden Höhe, gerade oberhalb des Spiegels der eben geschmolzenen Masse (vergl. Einleitung), insbesondere beim Kalk am Äquator der Kolbenkugel. Mehr oder weniger Nitrat erwies sich teils als zwecklos, teils als nachteilig.

6. Auf die beschriebene Weise wird etwa ein Fünftel des Gefäfsumfanges direkt erhitzt, und die Flamme erscheint in einer Breite von 5—8 cm. Dadurch wird zweierlei erreicht: erstens erhalten die Krystallkrusten, namentlich der Dicke nach, erwünschte Dimensionen (beim CaO bis zu 1.6 cm, beim SrO bis zu 5.5 mm), während bei gröfserer Annäherung der Gefäfse an die Flamme die Krusten dünner und ausgebreiteter, im entgegengesetzten Falle aber dicker und kleiner ausfallen; zweitens werden die günstigsten Abscheidungsverhältnisse, denen zufolge auf der einen, erhitzten Seite richtige

Schaumhöhe vorhanden, während auf der anderen, nicht erhitzten, das Nitrat nur eben geschmolzen ist, mindestens in der Hauptsache getroffen.

7. Die angegebenen Bildungszeiten von 3—5 Stunden für den Kalk und von 1—$1^1/_2$ Stunden für den Strontian können der Natur der Sache nach keine absoluten Grenzwerte, sondern nur günstige Anhaltspunkte repräsentieren. In der That kann denn auch noch wesentlich schneller oder langsamer gearbeitet werden, ohne daſs Gefahr einträte nach der einen oder anderen Seite zu weit zu gehen. Beim Kalk ergaben beispielsweise zwei Versuche sehr gute Resultate, von denen der eine nur $1^1/_2$, der andere dagegen 9 Stunden gedauert hatte. Der entsprechende Spielraum ist beim Strontian, wie die an sich geringere Zersetzungsdauer, natürlich ebenfalls geringer.

8. Es versteht sich, daſs man die für die Darstellung der Oxyde bestimmten Öfen nur für diesen Zweck benutzt oder doch vermeidet flüchtige Substanzen darin zu glühen, damit nicht etwa derartige fremde Stoffe, welche in den Öfen haften können, in die Präparate gelangen. —

9. Die mir von den Fabriken[1] gelieferten Nitrate haben sich stets als rein genug erwiesen. Nötigenfalls würden reine Präparate leicht durch Umkrystallisieren zu erhalten sein, beim Strontiumnitrat in bekannter Weise und beim Calciumnitrat durch Ausgang von dem mit $4H_2O$ krystallisierenden Salze, welches aus heiſsen, z. B. auf 125° eingekochten Lösungen sich beim Erkalten reichlich und gut krystallisiert abscheidet.[2] Die Vertreibung des Krystallwassers durch Erwärmen geschähe zweckmäſsig in Nickelschalen.

10. Das Trocknen des Calciumnitrates bewirkt man vorteilhaft in Schichten nicht über 3 cm hoch und in flachen bedeckten Nickelschalen, allenfalls auch zwischen starken Nickelblechen mit angebogenen Rändern, über einem Schlangenbrenner. Man läſst die Temperatur allmählich durch mehrere Stunden hindurch ansteigen, bis unten, aber nur hier, eben Spuren beginnender Schmelzung wahrnehmbar sind. Da die Masse, namentlich zu Beginn der Operation, durch das eingeschlossene Wasser stark backt, wendet und

---

[1] Letzthin von Dr. L. C. Marquart, Bonn-Beuel.

[2] Diese Methode gestattet leichter eine Verarbeitung gröſserer Mengen von Nitrat als die in der *Zeitschr. anal. Chem.* (1875) **15**, 5 von mir für speziell analytische Zwecke beschriebene.

zerdrückt man sie einigemal. Wasserfreies Calciumnitrat ist sehr zerfliefslich, es mufs deshalb wohlverschlossen aufgehoben oder sofort nach dem Trocknen verwendet werden.

11. Zur Darstellung des Calciumhydroxyds übergiefst man feinzerriebenen, krystallisierten Kalk aus Nitrat (nicht amorphes Oxyd, bei dem die Reaktion zu schnell und heftig erfolgt) in einem genügend grofsen, gleich darauf mit einem Kautschukstopfen fest zu schliefsenden Glaskölbchen, von etwa 100 ccm Inhalt, mit der zur Hydroxydbildung durch die Formel $Ca(OH)_2$ verlangten Wassermenge. Nach einigen Stunden, der Vorsicht wegen lasse man 12 Stunden unter zeitweisem heftigen Durchschütteln stehen, ist die Hydroxydbildung vollzogen, und alles vorher verdampfte Wasser wieder absorbiert worden.

12. Sowohl das Trocknen des Nitrates wie die Calciumhydroxyddarstellung gelingen leicht und sicher, wenn man nur mit kleinen Mengen arbeitet, insbesondere im ersteren Falle mit den zu Einer Schmelzung erforderlichen Quantitäten und im letzteren mit etwa 10 g CaO.

IV. Der Krystallisationsvorgang.

1. Die Schmelze zeigt doppelte Bewegung, nämlich einmal die regelmäfsige der Rotation, und zwar unten der Kruste zu, oben von derselben weg und das andere Mal die unregelmäfsige des Schäumens. Letzteres bewirkt wohl das Zusammenballen des Krystallmehles, und die Rotation die Fortführung desselben von der Krystallkruste. Man findet wenigstens das Krystallmehl oder den Krystallsand, bekanntlich ein der Entstehung guter Krystallisationen vielfach sehr hinderliches Gebilde, welches in der auch im Inneren natürlich etwas blasenwerfenden Flüssigkeit entstanden ist, beim Öffnen der Gefäfse als lockeren, aus Klümpchen bestehenden Kuchen auf dem Boden derselben.

2. Der erwähnten doppelten Bewegung zufolge liefern die Versuche ein weiteres eklatantes Beispiel dafür, dafs gute Krystallisation auch in lebhaft bewegten Medien möglich ist. Ob die stattfindende Bewegung aber im Sinne L. Wulff's[1] günstig wirkt, kann indessen nicht entschieden werden, weil der Natur der Sache nach die Krystallisation in Ruhe, welche Vergleiche ermöglichen würde, ausgeschlossen ist.

[1] *Zeitschr. Krystallogr.* 11, 120.

3. Je gröfser die Gefäfse, desto stärker mufs die Erwärmung auf der erhitzten Seite sein, um Alles zu schmelzen und die nötige Schaumhöhe zu bewirken; es wächst also mit den Dimensionen der Versuche keineswegs auch die Dauer derselben. In der That mufste bei den gewählten Verhältnissen in den gröfseren Gefäfsen ebenso schnell wie in den kleineren zersetzt werden. Da aufserdem, sobald, wie im vorliegenden Falle, für die Bildung von Krystallen überhaupt Raum genug vorhanden ist, es zur Erzeugung grofser Exemplare wohl weniger auf die Quantität der Masse ankommt, aus der sie sich abscheiden, als auf die Bildungsdauer, so bezweifle ich, dafs auf dem eingeschlagenen Wege durch Anwendung noch gröfserer Gefäfse und gröfserer Nitratmengen auch noch gröfsere Krystalle zu erzielen sind. Die in den grofsen und kleinen Gefäfsen erhaltenen Kalk- und Strontiankrystalle waren denn auch durchschnittlich von denselben Dimensionen, und zwar innerhalb der gegebenen Grenzen, sowohl bei schnellerer wie bei langsamerer Zersetzung.

Trotzdem aber das Arbeiten in kleineren als den angewandten Gefäfsen möglich ist, denn die Krystalle behalten darin noch reichlich Raum zur Entwickelung, empfiehlt sich dies deshalb nicht, weil dadurch die Krystallkrusten ebenfalls in unerwünschter Weise kleiner ausfallen.

4. Ungeachtet grofser Beschränkung nach Masse, Raum und Zeit, und, wie schon erwähnt (1.), trotz lebhaft bewegten Mediums, findet also eine vorzügliche Krystallisation statt, was nach vielfach verbreiteten Anschauungen von vornherein keineswegs zu erwarten war.

5. Otto Schott[1] hat bekanntlich gezeigt, dafs CaO und BaO in ihren geschmolzenen Nitraten löslich sind. Wie nicht anders zu erwarten, konnte ich Dasselbe für den sich fast in allen seinen Eigenschaften zwischen jenen beiden Oxyden bewegenden Strontian nachweisen. Bei der Zersetzung der Nitrate wird also zunächst alles sich abscheidende Oxyd — nach Schott als „Oxynitrat" — klar aufgenommen, bis vom Eintritte des Sättigungspunktes an die Krystallisation beginnt, welche sich somit, allerdings in eigentümlicher Weise, als eine solche durch Entziehung des Lösungsmittels charakterisiert.

---

[1] *Beiträge zur Kenntnis der unorganischen Schmelzverbindungen*, von Dr. Otto Schott, 1881, S. 78—79 und 83—84. Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn.

6. Die Zersetzungstemperaturen des Calciumnitrates und Calciumhydroxydes liegen sehr nahe bei einander, so dafs bei entsprechender Temperaturhöhe auf der Krystallkruste aus beiden Verbindungen nur CaO, also Dasselbe und deshalb wohl auch mit derselben Wirkung, sich abscheiden kann. Demnach kommt bei der Bildung von Halbkrystallen das Calciumhydroxyd voraussichtlich nur da zur Geltung, wo es nicht infolge zu hoher Temperatur mit dem Nitrate gleichzeitig oder fast gleichzeitig, jedenfalls aber zu früh, um als solches wirken zu können, zersetzt wird, also in den kühleren Teilen des Gefäfses, nach den Seiten der erhitzten Partie zu und in den oberen Schichten der Kruste; denn je weiter die Krystalle wachsen, in desto kühlere Regionen schreiten sie vor. Dementsprechend werden die Krusten nach unten zu, also in den der Flamme näher gewesenen Teilen, allmählich klarer, und zeigen, auch bei Hydroxydzusatz, stets stellenweise mehr oder weniger wasserklare Krystallisation, und ebenso mufs dementsprechend, wie geschehen, der Hydroxydzusatz so gewählt werden, dafs bei der Beendigung der Zersetzung gerade eben die höchst zulässige Wirkung eintritt. Der Einflufs des Calciumhydroxydes in bestimmter Menge ist somit nur für denselben Grad oder dieselbe Art der Erwärmung ein sich gleich bleibender und scheint aufserdem, nach dem lamellaren Aufbau der Halbkrystalle zu urteilen, periodisch zu sein.

7. Es verdient noch hervorgehoben zu werden, dafs die mit dem mittleren Hydroxydzusatz von 0.5 % bewirkten Darstellungen ab und zu insofern besonders schöne Präparate, ebenfalls mittlerer Beschaffenheit, lieferten, als die erhaltenen Krusten gleichzeitig bedeckt waren (6.) mit wasserklaren und die Würfelform noch deutlich zeigenden Halbkrystallen.

V. Die Aufbewahrung.

Bei der Behandlung von Kalk und Strontian, zumal bei derjenigen des Strontians, kann man zur Fernhaltung der in Betracht kommenden Atmosphärilien, besonders des Wassers, kaum vorsichtig genug sein. Während der Kalk indessen bei jeder Witterung innerhalb des ganzen Jahres präpariert werden kann, gelingt dies mit Sicherheit beim Strontian nur in den kühleren Zeiten des Jahres bei einer Temperatur unter 0°, zumal aber an klaren und kalten Wintertagen. Bei der grofsen Kostbarkeit der schönsten Strontiankrystalle rate ich deshalb, in wärmeren und feuchteren als den genannten Zeiten keinenfalls zu präparieren, wenn ich auch nicht

gerade sagen kann, dasselbe mifslinge dann unbedingt. Die Darstellung kann auch beim Strontian immer vorgenommen werden, sobald man die Überführung des Tiegels aus dem Glühofen in den Exsiccator schnell genug bewirkt (vergl. Kap. II) und nach dem vollständigen Erkalten die Krystallkruste sofort in ein hohes, schon etwas Strontian enthaltendes Standgefäfs fallen läfst, sie darauf mit Strontianstückchen bedeckt und vorläufig darin beläfst.

Zur dauernden Aufbewahrung werden mit einer Kneifzange passend gebrochene Stücke in beste, vorher mit CaO oder SrO ausgetrocknete weifse Glasröhren eingeschmolzen. Da Springen hier leicht den Verlust der Präparate im Gefolge hat, so nimmt man nur das beste existierende Röhrenmaterial, nämlich das alles andere in den Schatten stellende Verbundglas von SCHOTT & GENOSSEN in Jena.[1]

Eine ebenso hübsche wie zweckmäfsige Präparationsmethode ist die, derzufolge man die Röhren zunächst an ihrem Ende vor der Lampe etwas konisch gestaltet hat. Dadurch kann man einzelne geeignete Stücke mittels Anpressens nach dem Konus hin — nicht zu stark, sonst springt das Rohr, nicht zu schwach, sonst findet kein Haften statt — festlegen.

Zwischen den Krystallen und dem das Rohr schliefsenden Schnabel läfst man ein etwa 10—15 cm — bei engeren Röhren weniger, bei weiteren mehr — langes leeres Rohrende, welches gleichzeitig als Griff und zur Anbringung einer Aufschrift dient. Bis zum Zuschmelzen und während desselben hält man den Raum des Rohres zwischen Krystallen und Kautschukstopfen mittelst von Zeit zu Zeit frisch auszuglühender Kalk- oder Strontianstückchen trocken. Dieselben werden nach Ersatz des Kautschukstopfens durch einen Kork mit einer kleinen seitlich eingeschnittenen Rinne, durch welche die Luft entweichen kann, mit abgeschmolzen. Die Kalk- und Strontianstückchen sollen möglichst frei von Oxydstaub sein, welcher, wenn er sich doch abgesetzt haben sollte, vor dem Zuschmelzen, während die Oxydstückchen im Rohr bleiben, unter Einführung eines Glasröhrchens mit dem Gebläse hinausgetrieben wird. Auf diese Weise ist die Gebläseluft, ehe sie zu den Krystallen gelangt, durch die einen Kanal bildenden Oxydstückchen getrocknet worden.

---

[1] Die Firma liefert die Verbundröhren in jeder erforderlichen Dimension; mir standen Exemplare von 6 mm bis zu 3 cm Durchmesser zur Verfügung.

Will man mehrere Krystallkrusten einschmelzen, was beim Kalk zur gleichzeitigen Veranschaulichung von wasserklaren und Halbkrystallen in demselben Rohre wünschenswert sein kann, so legt man dieselben zweckmäfsig durch Anpressen eines gut schliefsenden und vollkommen trockenen Korkes fest. Ist das Rohr an einem Ende etwas enger, so kommen die Stücke an dieses Ende. Damit die Luft entweichen kann, trägt der Kork auch hier eine kleine, seitlich eingeschnittene Rinne. Im Übrigen bleibt Alles wie schon besprochen.

Festlegen der Stücke durch Anbringen von Verengerungen im Rohr vor der Lampe ist nicht empfehlenswert, weil dasselbe hierbei infolge der verschiedenen Ausdehnung von Oxyd und Glas zu leicht springt. —

Kalk- und Strontiankrystalle, welche matt geworden sind, lassen sich, wenn dies nur in geringem Grade der Fall ist, dadurch wieder klar und glänzend brennen, dafs man sie im Platintiegel mindestens 2 Stunden lang aufs stärkste im Glühofen erhitzt. Dabei müssen die Krystalle der Krusten auf dem Boden des zum Schutze gegen die Einwirkung der Feuergase ganz mit kleinen, frisch durchgeglühten CaO- oder SrO-Stückchen angefüllten Tiegels so gelegt werden, dafs sie weder das Oxyd noch das Platin direkt berühren. Da der Erfolg indessen kein sicherer, und eine Neudarstellung fast ebenso einfach ist, so verfährt man, wie vorstehend, gegebenen Falles ausschliefslich dann, wenn es sich darum handelt, Krystalle von solcher Schönheit, wie sie nur sehr selten entstehen, womöglich noch zu retten.

Schlufsbemerkungen.

Die naheliegende Frage nach einer etwaigen weiteren Anwendbarkeit der von mir mitgeteilten neuen Krystallisationsmethode läfst sich vorerst nur dahin beantworten, dafs dies davon abhängen wird, ob Flüssigkeiten existieren, bei denen, wie bei den untersuchten Schmelzen, die Trennung des krystallisierenden fixen und des sich verflüchtigenden Bestandteiles von dem unbedingt erforderlichen, genügenden Schäumen, bei seitlicher Erwärmung — der Schaum mufs „stehen“ — begleitet ist.

Die Belege für meine Angaben werden gebildet durch eine Reihe wohlgelungener Präparate, welche sich im Laufe der Jahre angesammelt haben und etwa 1200 Versuchen entstammen.

Bei der ersten Versuchsperiode von 1877/78 wurden rund 200 Schmelzungen ausgeführt, in der zweiten von 1891/95 rund

800 und in der Zwischenzeit rund 200 Versuche, zusammen 1200 Krystallisationen unter Verarbeitung von 3.5 Centnern Calciumnitrat, 60 Pfund Strontiumnitrat und 15 Pfund Baryumnitrat.

Diese Zahlen mögen denjenigen, welche die Versuche wiederholen wollen, ein Hinweis darauf sein, dafs ein Urteil über erhaltene Resultate, namentlich bei etwaigen Änderungen der aufs Sicherste funktionierenden Versuchstechnik, meistens erst nach einer sehr grofsen Zahl von vergleichenden Versuchen in jedem einzelnen Falle möglich ist.

Dementsprechend bildet die vorstehende Untersuchung ein Beispiel dafür, dafs bei der Darstellung einer Verbindung in grofsen und schönen Krystallen ein Vorgehen nach allgemeinen Regeln, wie Anwendung grofser Massen, möglichst langsamer Bildung, gröfster Ruhe, ohne weiteres keineswegs Erfolg verspricht, dafs es vielmehr darauf ankommt, die Eigenart solcher Verbindungen in krystallogenetischer Richtung bis ins Einzelne zu verfolgen.

Bonn, am 17. September 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. September 1895.

Über die Doppelfluoride von Cäsium und Zirkonium.

Von

H. L. Wells und H. W. Foote.[1]

Im Anschlusse an seine umfassende Untersuchung über Zirkonfluoride hat Marignac[2] die Doppelfluoride dieses Elements mit Ammonium, Natrium und Kalium dargestellt. Die entsprechenden Cäsiumverbindungen dagegen sind bisher nicht erhalten worden, und bilden daher den Gegenstand vorliegender Arbeiten.

Folgende Tabelle enthält die von Marignac dargestellten Ammonium- und Kalium-, und die von uns gewonnenen Cäsiumdoppelsalze:

3:1 Reihe:	2:1 Reihe:	1:1 Reihe:	2:3 Reihe:
$3NH_4F.ZrF_4$	$2NH_4F.ZrF_4$		
$3KF.ZrF_4$	$2KF.ZrF_4$	$KF.ZrF_4.H_2O$	
	$2CsF.ZrF_4$	$CsF.ZrF_4H_2O$	$2CsF.3ZrF_4.2H_2O$.

In zwei Reihen besteht eine vollständige Analogie zwischen den Kalium- und Cäsiumverbindungen, während in je einer Reihe nur eine Verbindung je eines dieser Elemente vorkommt. Jedenfalls zeigt in diesem Falle das Cäsium keine gröfsere Neigung verschiedenartige Verbindungen einzugehen als das Kalium.

Die symmetrische Anordnung der Lücken in der Tabelle beweist, dafs die Alkalifluoride mit niedrigem Molekulargewichte sich mit einer verhältnismäfsig kleineren Anzahl von Zirkonfluoridmolekülen verbinden, als die mit hohem Molekulargewicht.

In der 2:1 Reihe finden sich die Verbindungen aller drei Alkalien, wie schon von vornherein zu erwarten war, da dieser der häufigste und gewöhnlichste Typus ist, den die Doppelchloride vierwertiger Elemente bilden. Das einzige von Marignac dargestellte Natriumsalz $5NaF.2ZrF_4$ pafst in keine Reihe der obigen Tabelle. Die Zusammensetzung dieses Salzes weicht jedoch nur wenig von der Formel $2NaF.ZrF_4$ ab, und wenn Marignac auch hier,

[1] Ins Deutsche übertragen von A. Rosenheim.

[2] *Ann. Chim. Phys.* [3] 9, 257.

wie stets, sehr genau und sorgfältig gearbeitet hat, so ist es doch nicht ausgeschlossen, dafs ein 2:1 Salz vorliegt, das eine Beimengung, vielleicht eine 3:1 Verbindung, enthält.

Marignac beschreibt ferner die Salze $Mn_2ZrF_8.6H_2O$, $Cd_2ZrF_8.6H_2O$, $Zn_2ZrF_4.12H_2O$ und $Cu_2ZrF_8.12H_2O$, alle einer 4:1 Reihe angehörig, die bei den Alkalimetallen nicht erhalten werden konnte. Es existieren mithin insgesamt fünf verschiedene Typen von Zirkonfluoriden, von denen einer zum ersten Male in vorliegender Arbeit beschrieben ist.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Cäsiumsalze wurde aufs sorgfältigste von uns selbst gereinigt, Flufssäure wurde aus ganz reinem Flufsspath und Schwefelsäure in einer Platinretorte dargestellt und nochmals destilliert, Cäsiumkarbonat wurde nach der von dem einen von uns angegebenen Methode[1] gereinigt. Zur Darstellung der Zirkonerde wurde fein gepulverter Zirkon mit 4 Teilen Natriumkarbonat geschmolzen, die Schmelze mit Salzsäure behandelt, dann mit Schwefelsäure bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe eingeengt, mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniak gefällt. Zur Reinigung des rohen Hydroxyds wurde der Niederschlag nach der von Mitchell angegebenen und von Baskerville[2] empfohlenen Methode in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Ammoniak annähernd neutralisiert und mit schwefliger Säure in der Siedehitze gefällt. Der Niederschlag, nach Venable und Baskerville,[3] ein basisches Zinkoniumsulfit, wird durch Auswaschen von Eisen befreit.

Zur Darstellung der Doppelsalze wurden die Lösungen der Fluoride in wechselnden Verhältnissen vermischt und unter Zusatz von mehr oder weniger Flufssäure zur geeigneten Konzentration eingedampft.

Bei Anwendung eines Überschusses von Cäsiumfluorid bildet sich selbst bei Anwesenheit nur geringer Mengen von Zirkoniumfluorid das Salz $2CsF.ZrF_4$ in ziemlich grofsen, einfach hexagonalen Tafeln, mit negativer Doppelbrechung. Das Salz läfst sich unzersetzt umkrystallisieren.

Sind gröfsere Mengen von Zirkonfluorid in Lösung, so wird das Salz $CsF.ZrF_4H_2O$ erhalten. Es krystallisiert in monoklinen Krystallen, die in der Richtung der Axe *b* etwas verzerrt sind und ihrer

---

[1] *Diese Zeitschr.* 4, 344.
[2] *Journ. Amer. Chem. Soc.* 16, 475.
[3] *Journ. Amer. Chem. Soc.* 17, 448.

rauhen Flächen halber sich nicht genau messen lassen. Auch dieses Salz ist unzersetzt umkrystallisierbar.

Bei einem grofsen Überschufs von Zirkonfluorid scheiden sich aus der Lösung sehr kleine, schwer lösliche Krystalle des Salzes $2CsF.3ZrF_4.2H_2O$ aus. Dieselben wirken etwas auf polarisierte Lichtstrahlen, können aber ihrer Kleinheit wegen nicht krystallographisch bestimmt werden. Beim Umkrystallisieren zersetzen sie sich teilweise in 1:1 Salz.

Zur Bestimmung des Cäsiums und Zirkoniums wurden die Fluoride in Sulfate übergeführt, das Zirkonium durch Ammoniak gefällt und Zirkonoxyd und Cäsiumsulfat zur Wägung gebracht. Zur Fluorbestimmung wurde ein besonderer Teil in Wasser gelöst, Zirkonium durch Ammoniak gefällt, dem Filtrat ein geringer Überschufs von Sodalösung zugesetzt und durch Verdampfen alles Ammoniak ausgetrieben. Zur heifsen Lösung wurde Calciumnitrat gegeben, der Niederschlag nach dem Glühen vorsichtig mit verdünnter Ameisensäure behandelt, bis nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade ein weiterer Säurezusatz kein Aufbrausen verursachte. Das nach endgültigem Eindampfen verbleibende Fluorcalcium wurde ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die Resultate waren stets etwas zu niedrig.

Wir wendeten zum Herauslösen des Calciumkarbonats aus dem Fluorid statt der sonst üblichen Essigsäure deswegen Ameisensäure an, weil diese flüchtiger ist. Wenn diese Methode auch bequemer ist, so können wir vorläufig doch noch nicht angeben, ob sie genauer ist als die frühere.

Zur Wasserbestimmung wurden die Salze in Schiffchen hinter einer Schicht von trockenem Natriumkarbonat erhitzt und das Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen und gewogen.

Die folgenden Analysen wurden mit verschiedenen Darstellungen ausgeführt:

	A.	B.	C.	Berechnet für $2CsF.ZrF_4$:
Cs	56.41	—	55.51	56.60 %
Zr	18.94	19.30	19.16	19.15 %
F	22.73	22.75	—	24.25 %
H_2O	1.63	0.98	0.97	— %

Der geringe Wassergehalt war offenbar durch mechanische Einschlüsse bedingt, da unter dem Mikroskope Blasen von Mutterlauge in manchen Krystallen sichtbar waren.

	A.	B.	Berechnet für $CsF.ZrF_4H_2O$:
Cs	—	38.44	39.58 %
Zr	27.19	27.11	26.79 %
F	27.24	27.52	28.17 %
H_2O	6.27	5.20	5.36 %

	A.	B.	Berechnet für $2CsF.3ZrF_4.2H_2O$:
Cs	32.03	30.56	31.74 %
Zr	32.45	33.48	32.22 %
F	31.09	30.43	31.74 %
H_2O	4.40	3.96	4.30 %

Sheffield Scientific School, New Haven, Conn., Juli 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1895.

Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf einige Fluoride und Oxyfluoride.

Von

A. Piccini.[1]

III. Mitteilung. (Schlufs.)[2]

Fluoxypertitansaures Kalium, $TiO_2Fl_2.2KFl$.

Durch Behandeln des normalen fluotitansauren Kaliums, $TiFl_4.2KFl.H_2O$, mit Wasserstoffsuperoxyd in der Hitze wird eine gelbe Lösung erhalten, aus welcher sich ein gleichfalls gelbes Gemisch des Fluotitanats und des Fluoxypertitanats abscheidet. Wenn man das Produkt neuerdings in Wasserstoffsuperoxyd löst und dann mit etwas Natriumsuperoxyd die auftretende freie Flufssäure ($TiFl_4 + H_2O_2 = TiO_2Fl_2 + 2HFl$) neutralisiert, so ergiebt sich eine an Fluoxypertitanat reichere Krystallisation. Wiederholt man diese Behandlung und bestimmt in jedem der so erhaltenen Produkte das Wasser, den Antozon-Sauerstoff und das Fluor, so findet man, dafs mit Zunahme des letzteren jene allmählich abnehmen, und zwar stimmen immer die gefundenen mit den berechneten Werten unter der Annahme überein, dafs es sich um Gemische von fluoxypertitansaurem Kalium und normalem fluotitansauren Kalium handle. Das allmähliche Abnehmen des Wassergehaltes zeigt, dafs das fluoxypertitansaure Kalium unter den hier waltenden Bedingungen wasserfrei krystallisiert, und bestätigt was ich vor 10 Jahren gefunden hatte.[3] Damals hatte ich nämlich erwiesen, dafs bei der Behandlung einer Lösung von Triammoniumfluoxypertitanat, $TiO_2Fl_2.3NH_4Fl$, mit Chlorkalium in der Kälte ein gelbes krystallinisches Pulver von der Zusammensetzung $TiO_2Fl_2.2KFl$ erhalten wird, d. h. dafs auch bei gewöhnlicher Temperatur dies Salz wasserfrei krystallisiert, während hingegen bei Fällen einer Lösung von normalem

---

[1] Nach dem Manukript des Verfassers deutsch von A. Borntraeger.

[2] *Diese Zeitschr.* 1, 51 und 2, 21.

[3] *Rendiconti dell' Accademia dei Lincei* (1885).

fluotitansaurem Ammonium, $TiFl_4.2NH_4Fl$, mit Chlorkalium in der Kälte weifse, sehr dünne Blättchen resultieren, welche 6.95 % Wasser enthalten (für $TiFl_4.2KFl.H_2O$ berechnen sich 6,97 %). Das fluoxypertitansaure Kalium läfst sich somit nicht leicht rein gewinnen, wenn man Wasserstoffsuperoxyd auf normales fluotitansaures Kalium einwirken läfst. Es ist wasserfrei und wahrscheinlich dem wasserfreien fluotitansauren Kalium $TiFl_4.2KFl$ isomorph, welches MARCHETTI[1] dargestellt hat. Die Schwierigkeit, das Fluoxysalz in reinem Zustande und in mefsbaren Krystallen zu erhalten, gestattet für jetzt nicht, die Frage zu entscheiden.

Ammoniumfluoxypertitanate, $mTiO_2Fl_2.nNH_4Fl$.

Wenn man, unter Neutralisieren mit Ammoniak und unter Zufügung von Fluorammonium, das fluotitansaure Ammonium $TiFl_4.2NH_4Fl$ mit Wasserstoffsuperoxyd behandelt, so fällt ein krystallinisches, lebhaft gelbes Pulver nieder, welches in reinem Wasser löslich ist und daraus in kleinen, gelben, regulären Oktaëdern krystallisiert. Diese sind durchsichtig, glänzen stark und entsprechen der Formel $TiO_2Fl_2.3NH_4Fl$. Ich hatte die Verbindung vor vielen Jahren auf zwei verschiedene Weisen erhalten,[2] und zwar:

1. Durch Behandeln einer schwefelsauren Lösung von Titansäure mit Baryumsuperoxyd, bis die Flüssigkeit deutlich die Reaktion von BARRESWILL gab, Zusatz von Ammoniak, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich nicht mehr wiederauflöste, Fällen der Flüssigkeit mit neutralem Fluorammonium und Sammeln des auffallenden gelben krystallinischen Niederschlages.

2. Durch Darstellung des Ammoniumfluotitanits $TiFl_3.3NH_4Fl$,[3] Waschen desselben mit Wasser und darauf mit einer konzentrierten Lösung von Fluorammonium, Befeuchten mit Alkohol und Stehenlassen an der Luft. Die anfangs violette Farbe wird nach und nach blässer, darauf schmutziggelb, und schliefslich tritt die gelbe Farbe hervor, welche stetig intensiver wird und endlich in ein lebhaftes Gelb übergeht. Die so umgewandelte Substanz ist in Wasser vollkommen löslich. Aus der gelben Auflösung scheiden sich beim Verdampfen die gelben Oktaëder der Verbindung $TiO_2Fl_2.3NH_4Fl$ aus und in geringerer Menge gelbe Nädelchen von $2TiO_2Fl_2.3NH_4Fl$.

---

[1] *Diese Zeitschr.* **10**, 66.
[2] *Rendiconti dell' Accademia dei Lincei* (1885).
[3] *Gazz. chim.* **16**, 104.

Wenn man die gelbe Lösung, anstatt sie einzudampfen, mit Fluorammonium versetzt, so ergiebt sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher lediglich aus $TiO_2Fl_2.3NH_4Fl$ besteht. Interessant und einzig in ihrer Art ist diese spontane Oxydation des Titans resp. der Verbindung $TiFl_3$ zu TiO_2Fl_2, wobei also die Umsetzung nicht bei der beständigen Grenzform TiX_4 [1] stehen geblieben ist.

Aus den oben dargelegten Thatsachen geht hervor, dafs Wasserstoffsuperoxyd auf die Fluoxysalze von Molybdän, Wolfram und Niob, sowie auf die Fluoride von Tantal und Titan im Sinne der nachstehenden Gleichungen einwirkt:

$$MoO_2Fl_2 + H_2O_2 = MoO_3Fl_2 + H_2O$$
$$WO_2Fl_2 + H_2O_2 = WO_3Fl_2 + H_2O$$
$$NbOFl_3 + H_2O_2 = NbO_2Fl_3 + H_2O$$
$$TaFl_5 + H_2O_2 = TaO_2Fl_3 + 2HFl$$
$$TiFl_4 + H_2O_2 = TiO_2Fl_2 + 2HFl.$$

In den ersten drei Fällen erfolgt Addition von Sauerstoff zum Fluoxyanhydride und Ausscheidung von Wasser. In den zwei übrigen Fällen ergiebt sich eine Substitution von zwei Atomen Fluor durch zwei Atome Sauerstoff und Eliminierung von Fluorwasserstoff, dessen Menge die Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes so sehr beschränkt, dafs die Reaktion sich umkehren kann:

$$TaO_2Fl_3 + 2HFl = TaFl_5 + H_2O_2$$
$$TiO_2Fl_2 + 2HFl = TiFl_4 + H_2O_2.$$

Die Fluoxypertantalate liefern mit konz. Flufssäure Wasserstoffsuperoxyd neben normalen Fluotantalaten. Die gelben Lösungen der Fluoxypertitanate entfärben sich bei Behandlung mit derselben Säure und enthalten dann die normalen Fluotitanate. Von der Natur der Elemente hängt die gröfsere oder geringere Leichtigkeit ab, mit welcher die Flufssäure reagiert, und sie bedingt ferner das relative Mengenverhältnis der Körper, welches das Gleichgewicht bestimmt. So krystallisieren die Fluoxypermolybdate und die Fluoxyperwolframate aus starker Flufssäure, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden; die Fluoxypermobate werden von der Säure schwer, die Fluoxypertantalate leichter und die Fluoxyper-

---

[1] Petersen (*Vanadinet og dets naermeste analoger*, p. 45, Kopenhagen 1888) sagt, es sei ihm nicht gelungen, die Umwandlung von $TiFl_3.3NH_4Fl$ in $TiO_2Fl_2.3NH_4$ durch den Sauerstoff der Luft zu beobachten. Jedenfalls hat ihm nur ein Auszug aus meinen Abhandlungen vorgelegen, in welchem die kurzen Angaben zur Erzielung dieser Umsetzung, welche leicht erfolgt, nicht gehörig wiedergegeben worden waren.

titanate schon in der Kälte zersetzt. Die Fluoxyperzirkonate habe ich durch Behandeln der Lösungen der normalen Fluozirkonate mit Wasserstoffsuperoxyd nicht erhalten können. Die Gegenwart der Fluozirkonate beeinträchtigt nicht einmal die Empfindlichkeit der Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Chromsäure. Dies zeigt, daſs der Auswechsel von Fluor gegen Sauerstoff im wasserfreien Fluorzirkon, wie ihn die Gleichung $ZrFl_4 + H_2O_2 = 2HFl + ZrO_2Fl_2$ verlangen würde, nicht einmal beginnt.

Dieselbe Gradation, im qualitativen Sinne, beobachtet man bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf die Superoxyde der genannten Elemente. So läſst sich beispielsweise Wasserstoffsuperoxyd zur schwefelsauren Auflösung von Titansäure bis zum Verhältnisse $TiO_2 : H_2O_2$ [1] hinzufügen, ohne daſs die Barreswill'sche Reaktion einträte, während die letztere sofort die geringsten Mengen Wasserstoffsuperoxyds anzeigt, welche der schwefelsauren Lösung von Zirkondioxyd zugesetzt worden sind. Das Zirkon vermag ein Superoxyd, ja deren zwei [2] zu liefern, welche sich mit Säuren zersetzen, und zwar unter Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und normalen Zirkonsalzen ZrX_4, welche also sich wie die Peroxyde der stark elektropositiven Metalle (Kalium, Natrium, Baryum u. s. w.) verhalten. Es ist hervorzuheben, daſs Fluſssäure im allgemeinem auf die dem Wasserstoffsuperoxyde entsprechenden Peroxyde mit gröſserer Energie einwirkt als Schwefelsäure, Salzsäure u. s. w., weil das Fluor eine stärkere Affinität besitzt. So wird beispielsweise die rotgelbe Lösung von TiO_3 sofort durch Fluſssäure, auch von verdünnter entfärbt, während sie auf Zusatz von Schwefelsäure ihre Farbe durchaus nicht ändert, wonach im letzteren Falle keine oder nur eine sehr beschränkte Zersetzung stattfindet.

Das Vermögen eines Elementes, wirklich salzartige Verbindungen zu liefern, welche dem Typus des Wasserstoffsuperoxydes angehören, steht jedenfalls in Beziehung zum Verhalten seines Peroyds gegen Säuren. Dies Verhalten wird nun einerseits durch die Natur der Säure, andererseits durch die individuellen Eigenschaften des Oxyds beeinfluſst und unter letzteren namentlich durch die Basizität oder Acidität des Grenzoxyds. In der That, das Zirkondioxyd ist basischer (weniger sauer) als Titandioxyd, Tantalpentoxyd basischer (weniger sauer) als Niobpentoxyd, Molybdän-

---

[1] Piccini, *Rendiconti della R. Accademia dei Lincei* (1882).

[2] Cleve, *Bull. Soc. Chim.* [2] **43**, 53. — Bailey, *Jahresber.* [1886] [2], 1941.

säureanhydrid saurer als Niobsäureanhydrid, Wolframsäureanhydrid saurer als Tantalsäureanhydrid. In diesen Fällen beobachten wir also regelmäfsige Abstufungen in Harmonie mit den Änderungen der Atomgewichte der Elemente und der Sättigungsfähigkeit, oder mit den Homologien und Heterologien der Elemente, welche uns so scharf vom periodischen Systeme angezeigt werden.

Hiernach wird es selbstverständlich erscheinen, dafs die Schwefelsäure, wenn sie konzentriert ist, das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen und sich dabei in Überschwefelsäure verwandeln könne:

$$2H_2SO_4 + H_2O_2 = 2HSO_4 + 2H_2O,$$

und dafs umgekehrt Wasser, wenn es im Überschufs zugegen ist, die entgegengesetzte Reaktion hervorrufe. Diese Austausche erklären das Verfahren zur Darstellung der Überschwefelsäure aus konzentrierter Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd, sowie das verschiedenartige Verhalten der Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration bei der Elektrolyse.[1]

Da die Verhältnisse so liegen, da es sich nämlich um Erscheinungen handelt, welche mit allmählichen Übergängen je nach den Versuchsbedingungen und der Natur der reagierenden Substanzen vor sich gehen, so mufs zugegeben werden, dafs die sogenannten Peroxyde (MENDELEJEFF) sich nicht in absoluter Weise von allen übrigen Oxyden vom Typus des Wassers durch die Unfähigkeit entfernen, salzartige Derivate zu geben, sondern dafs sie in dieser Hinsicht eher quantitative als qualitative Verschiedenheiten darbieten. Es war gerade diese Auffassung, welche mich schon im Jahre 1883 antrieb, zu untersuchen, ob es möglich wäre, einen Teil des Sauerstoffes in diesen Peroxyden durch Fluor zu ersetzen und so ein Radikal zu erhalten, welches durch die Einführung eines so stark elektronegativen und so reaktionsfähigen Elementes sich leichter zur Erhaltung von Derivaten eignete.[2] Meine Versuche waren von gutem Erfolge gekrönt, und es gelang mir, aus Lösungen von TiO_3 einige krystallisierte Fluoxysalze (Oxyfluoride) zu erhalten, welche dem Fluoanhydride TiO_2Fl_2 entsprachen und stöchiometrisch den Oxyfluoriden aus den Metallsäuren der Grenzform RO_3 (WO_2Fl_2, MoO_2Fl_2) vergleichbar waren.

[1] KURILOFF, *Journ. russ. phys.-chem. Gesellschaft* **23**, 242. ELBS und SCHÖNHERR, *Zeitschr. Elektrotechnik u. Elektrochemie* (1895) 416, 468.

[2] *Sul limite delle combinazioni etc.*, p. 25. Torino 1885, ERMANNO LOESCHER. — *Compt. rend.* **97**, 1064.

Die neuen Untersuchungen zeigen, dafs nicht nur Titan, sondern auch andere Elemente der Gruppen V und VI wahre Oxyfluoride zu geben vermögen, welche den Sauerstoff in dem Zustande enthalten, wie er sich im Wasserstoffsuperoxyd vorfindet. Das Fluor bedingt eine relativ grofse Beständigkeit und Schärfe der Funktionen, so dafs, während die Peroxyde vom Typus des Wasserstoffsuperoxydes einen so wenig bestimmten Charakter haben, dafs man noch heute über ihre Funktion diskutiert, die entsprechenden Fluoxyanhydride ein Verhalten zeigen, welches durchaus demjenigen der Verbindungen vom Wassertypus vergleichbar ist.

In der That, die Oxyfluoride vom Typus Wasser und diejenigen vom Typus Wasserstoffsuperoxyd lassen sich häufig nach dem gleichen Verfahren erhalten, wenn man nur das reine Wasser durch eine Auflösung von Wasserstoffsuperoxyd ersetzt. Sie geben ferner analoge Umwandlungen durch doppelte Umsetzung[1] und haben häufig ähnliche Formeln, nicht nur im Hinblick auf das Verhältnis zwischen Fluoxyanhydrid und Fluormetall, sondern auch bezüglich der Anzahl der Moleküle Krystallwasser, wie man aus einem Vergleiche der beiden Reihen absieht:

(MoO_3)	$MoO_2Fl_2.2KFl.H_2O$	MoO_3Fl_2 $2KFl.H_2O$	(MoO_4)
(MoO_3)	$MoO_2Fl_2.2RbFl.H_2O$	MoO_3Fl_2 $2RbFl.H_2O$	(MoO_4)
(MoO_3)	$MoO_2Fl_2.3NH_4Fl$	$MoO_3Fl_2.3NH_4Fl$	(MoO_4)
(WO_3)	$WO_2Fl_2.2KFl.H_2O$	$WO_3Fl_2.2KFl.H_2O$	(WO_4)
(Nb_2O_5)	$NbOFl_3.2KFl.H_2O$	$NbO_2Fl_3.2KFl.H_2O$	(Nb_2O_7)
(Ta_2O_5)	$TaFl_5.2KFl$	$TaO_2Fl_3.2KFl.H_2O$	(Ta_2O_7)
(TiO_2)	$TiFl_4.3NH_4Fl$	$TiO_2Fl_2.3NH_4Fl$	(TiO_3).

Aufserdem noch ergiebt sich ein vollständiger geometrischer Isomorphismus zwischen den Krystallformen des normalen fluoxymolybdänsauren und des fluoxypermolybdänsauren Kaliums. Zur Ergänzung des hierüber bereits Gesagten[2] teilt mir Herr Prof. Bucca freundlichst folgendes mit:

„Die Ähnlichkeit der Winkel des fluoxypermolybdänsauren Kaliums und des fluoxypermolybdänsauren Rubidiums bestätigen, dafs der Isomorphismus besteht, welchen man bei der chemischen Natur der beiden Salze erwarten konnte."

„Es ist indessen bemerkenswert, wie sich sehr ähnliche Winkel finden am fluoxypermolybdänsauren und am fluoxymolibdänsauren Kalium (normale Salze):

---

[1] *Gazz. chim.* 17, 484.

[2] *Diese Zeitschr.* 1, 55.

Norm. fluoxymolybdänsaures Kalium: $MoO_2Fl_2.2KFl.H_2O$		Fluoxypermolybdänsaures Kalium: $MoO_3Fl_2.2KFl.H_2O$	
(001) (101)	38° 14′—[1]	(100) (10$\bar{1}$)	38° 27′—
(001) ($\bar{1}$01)	51° 42′—	(001) (100)	50° 28′—
(001) (011)	44° 11′—	(100) (110)	43° 42′ 30″.

„Die identischen Symmetrieverhältnisse und die Ähnlichkeit der Winkel gestatten, beide Salze in derselben Weise zu orientieren, beispielsweise wie das fluoxypermolybdänsaure Kalium. Es wird sich alsdann noch klarer die krystallographische Analogie ergeben. In der That, wir haben:

	Norm. fluoxymolybdänsaures Kalium:	Fluoxypermolybdänsaures Kalium:
	$a:b:c = 1.23843:1:2.00113$	$a:b:c = 1.23941:1:1.99282$
Winkel	$\beta = 51°\,62'$—	$\beta = 50°\,28'$—
(100) (110)	44° 11′—	44° 42′ 30″
(100) (10$\bar{1}$)	38° 14′—	38° 17′—
(100) (230)	55° 9′ 14″	55° 36′—
(100) (001)	51° 42′—	50° 28′—
(001) (230)	69° 15′ 37″	68° 29′—

„Diese Zusammenstellung lehrt, dafs viel mehr Analogie besteht zwischen diesen beiden Salzen als zwischen dem fluoxypermolybdänsauren Kalium und dem gleichen Rubidiumsalze. Vom krystallographischen Standpunkte aus müssen wir daher jene beiden Salze als isomorph ansehen.“

„Was aber die optischen Eigenschaften anbelangt, so tritt beim fluoxymolybdänsauren Kalium die spitze Bisectrix aus der Fläche (100) heraus, während aus dieser Fläche bei den beiden Fluoxypermolybdaten eine der optischen Achsen hervortritt.“

Wennschon die übrigen von mir erhaltenen Salze noch nicht genau mefsbare Krystalle geliefert haben, so erscheint es doch, bei dem Habitus vieler derselben und auf Grund annähernder Messungen, welche bei einigen derselben angestellt worden sind (Triammoniumfluoxypermolybdat, fluoxyperwolframsaures Kalium), sehr wahrscheinlich, dafs der Isomorphismus sich auch auf diese ausdehne. Es sei hervorgehoben, dafs dies der erste angezeigte Fall von Isomorphismus zwischen Oxyfluoriden ist, deren Zusammensetzung nur durch 1 Atom Sauerstoff verschieden ist, und im allgemeinen zwischen Verbindungen des Typus Wasser und den entsprechenden des Typus Wasserstoffsuperoxyd. Marshall hatte zwar angekündigt,

[1] E. Scacchi, Studio cristallografico degli ipofluossimolibdati. *Rendiconti dell' Accademia dei Lincei* (1887).

dafs überschwefelsaures Baryum, $Ba(SO_4)_2$, und übermangansaures Baryum, $Ba(MnO_4)_2$, isomorph seien, aber dieser Isomorphismus ist durch spätere Studien[1] nicht bestätigt worden.

Aus diesen experimentellen Studien, welche bereits im Jahre 1883 begonnen worden waren, also viele Jahre bevor Marshall gezeigt hat, dafs die Überschwefelsäure Salze liefern kann, geht folgendes hervor:

1. Die Fluoxyanhydride vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds vermögen mit den Fluormetallen zu reagieren, wobei Verbindungen entstehen, welche den aus den Fluoxyanhydriden und den Fluoanhydriden vom Typus Wasser entstehenden entsprechen. Diese Eigenschaft hat sich für Elemente der vierten, fünften und sechsten Gruppe des periodischen Systemes ergeben, also für Elemente mit sehr verschiedenen Funktionen.

2. Die Fluoxysalze vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds besitzen analoge Zusammensetzung und Krystallform wie die entsprechenden vom Typus Wasser. Sie lassen sich in analoger Weise erhalten, aber unterscheiden sich von letzteren bisweilen durch die Farbe, immer durch die Leichtigkeit, mit welcher sie einen Teil des Sauerstoffes abgeben, und durch das Vermögen ihrer angesäuerten Lösungen, übermangansaures Kalium zu reduzieren.

[1] *Zeitschr. physik. Chem.* 12, 556.

Firenze, Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto Superiore.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. September 1895.

Referate.

Analytische und Angewandte Chemie.

Über das Manganoammoniumphosphat und seine Anwendung zur volumetrischen Bestimmung der Phosphorsäure, von LINDEMANN und MOTTEU. (*Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 523.)

Die Phosphorsäure wird unter Zusatz von Chlorammonium, Ammoniak, Ammoniumcitrat und Manganosulfat in bestimmtem Verhältnis in der Wärme als Manganoammoniumphosphat gefällt. Das Mangan dieses Salzes wird mittels Wasserstoffsuperoxyd in Mangansuperoxyd übergeführt, und die Menge desselben auf jodometrischem Wege bestimmt. *E. Thiele.*

Über die Darstellung des Acetylens auf elektrischem Wege, von D. KORDA. (*Mon. scient.* [4] **9**, 409.)

Technische Betrachtungen über den Preis und die Verwendbarkeit des aus dem Calciumcarbid erhaltenen Acetylens. Nach den auf amerikanische Verhältnisse bezogenen Berechnungen von WILSON ergäbe sich als Preis für 100 kg Calciumcarbid ca. 6.5 M., und für den Kubikmeter Acetylen ca. 0.25 M. *E. Thiele.*

Über Berylliumhydroxyd als Beizmittel, von M. PRUD'HOMME. (*Mon. scient.* [4] **9**, 411 und *Bull. Soc. Chim.* [3] **13**, 509.)

Verf. schliefst aus Färbeversuchen mit Berylliumhydroxyd als Beize, dafs sich dasselbe entsprechend der Formel BeO verhält. *E. Thiele.*

Bemerkung über die Wirkung oxydierender oder reduzierender Agentien bei Analysen auf nassem Wege, von M. BERTHELOT. (*Ann. Chim. Phys.* [7] **4**, 429).

Die Einwirkung derartiger Reagentien wird oft aufgehalten durch die Bildung unbeständiger Zwischenprodukte. So wird durch Oxalsäure Permanganat nur in der Wärme augenblicklich entfärbt. *E. Thiele.*

Über die Bestimmung des Cyans in Lösungen, welche Verunreinigungen enthalten, besonders Zink, von J. E. CLENNELL. (*Chem. News* **71**, 274.)

Nachweis und Bestimmung von Selen im Meteoreisen, von H. N. WARREN. (*Chem. News* **71**, 249.)

Technische Darstellung der Eisen-Cyanverbindungen, von A. HALLER. (*Mon. scient.* [4] **9**, 215.)

Über ein Verfahren zur rationellen Fabrikation der Schwefelsäure, von P. KIENLEN. (*Mon. scient.* [4] **9**, 321.)

Über den Nachweis von Fluor in Weinen, von G. NIVIÈRE und A. HUBERT. (*Mon. scient.* [4] **9**, 324.)

Beziehung eines unter beliebigen Bedingungen gemessenen Gasvolumens auf 0° und 760 mm Barometerstand, ohne Kenntnis des vorhandenen Luftdruckes, von L. L. de Koninck. (*Mon. scient.* [4] 9, 259.)

Durch gewisse Umformungen der bekannten Formel: $V_0 = V_1 \frac{B - H_1 - T}{760(1 + \alpha t)}$, in welcher H_1 den Druckunterschied zwischen dem gemessenen Gas und der äusseren Luft in Millimetern Quecksilber angiebt, gelangt Verf. zu der Formel:

$$V_0 = 2 V_1 . H_2 \frac{1}{760(1 + \alpha t)} .$$

Hierin bedeutet H_2 den Unterschied des Quecksilberniveaus im Inneren des Apparates und des Niveaus, welcher mit der äufseren Luft communiziert, wenn das ursprünglich gemessene Volum V_1 durch Verminderung des Druckes verdoppelt worden ist. — Man misst das unter beliebigem Druck stehende Gasvolum und die Temperatur, vermindert den Druck, bis das Volum genau verdoppelt ist und bestimmt die Differenz des Quecksilberniveaus. Die von der Formel geforderten Daten sind damit gegeben. *E. Thiele.*

Über die Carius-Volhard-Bestimmung von Halogenen, von J. Walker und J. Henderson. (*Chem. News* 71, 295.)

Vergl. das Referat *Diese Zeitschr.* 8, 468.

Über volumetrische Bestimmung des Zinks, von L. Barthe. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 472.)

Verf. hält seine Angaben gegenüber den Einwendungen von Lescoeur (s. das vorstehende Ref.) aufrecht. *E. Thiele.*

Bestimmung des Schwefels in flüchtigen organischen Verbindungen, von C. F. Mahery. (*Amer. Chem. Journ.* 16, 544.)

Neue Methode zur Titerstellung saurer Lösungen, von E. P. Perman und W. John. (*Chem. News* 71, 296.)

Der Einstellung wird Borax zu Grunde gelegt. *E. Thiele.*

Über Nutzbarmachung der Hochofengase, von G. Arth. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 154.)

Laboratoriumsapparat für fraktionierte Destillation, von P. Mourcet. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 109.)

Über die Reaktionen, welche durch Zersetzung des Natriumthiosulfats im Fixierbad verursacht werden, von Seyewetz und G. Chikandard. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 11.)

Temperaturregulator, von M. Berlemont. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 228.)

Sicherheitsventil für Wasserluftpumpen, von M. Berlemont. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 33.)

Über Auffindung und Trennung freier Salzsäure neben Chloriden bei Gegenwart organischer Stoffe, von H. Lescoeur. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 142.)

Einige Bemerkungen über die Trennungsmethoden von Baryum, Strontium und Calcium, von H. Baubigny. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 326.)

Über den gegenwärtigen Stand der Produktion und Konsumation von Phosphaten, von D. Levat. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 602.)

Über die Kjeldahl'sche Stickstoffbestimmung bei Abwesenheit von Nitraten, von H. Causse. (*Bull. Soc. Chim.* [3] 13, 636.)

Vorrichtung zum Graduieren und Kalibrieren volumetrischer Apparate, von H. N. Morse und T. L. Blalock. (*Amer. Chem. Journ.* **16**, 479.)

Über die Trennung von Nickel und Eisen, von E. D. Campbell und W. H. Andrews. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 164.)

Die Metalle werden in Salpetersäure gelöst, die zur Bildung der Doppelpyrophosphate nöthige Menge Natriumpyrophosphat hinzugefügt, ausgefälltes Eisenpyrophosphat durch Natriumkarbonatlösung, unter sorgfältiger Vermeidung eines Überschusses, in Lösung gebracht, und mit xanthogensaurem Kalium das Nickel gefällt. *E. Thiele.*

Über eine neue Trennungsmethode von Kupfer und Kadmium bei qualitativer Untersuchung, von A. S. Cushman. (*Amer. Chem. Journ.* **17**, 379.)

Kadmiumsalze sind in einer sauren konzentrierten Chlornatriumlösung durch Schwefelwasserstoff nicht fällbar. Die Lösung der Kupfer- und Kadmiumsalze wird mit Salzsäure angesäuert, konzentrierte Chlornatriumlösung hinzugefügt, und Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Filtrat giebt, mit einigen Tropfen verdünnten Ammoniaks versetzt, an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten einen deutlichen gelben Ring von Schwefelkadmium. *E. Thiele.*

Über die Bestimmung des Schwefels in den verschiedenen Eisensorten, von L. Campredou. (*Compt. rend.* 120, 1051.)

Durch Lösen des Eisens in verdünnten Säuren wird der Schwefel in gasförmige Verbindungen übergeführt, und diese mit Kohlensäure und Wasserstoff gemischt durch eine rotglühende Porzellanröhre geleitet. Das so erhaltene Schwefelwasserstoff wird dann in mit Essigsäure angesäuerte Zinksulfatlösung eingeleitet, und das gebildete Zinksulfid mit Jodlösung und Thiosulfat titriert. *E. Thiele.*

Zur Chemie des Eisens, von Ed. Donath. (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1895] **43**, 147—152.)

Der Verf. vertritt die Auffassung, daſs im Eisen bestimmte Eisenkarburete anzunehmen sind. Bei der Einwirkung von Natrium-Kupferchlorid auf Spiegeleisen entsteht eine braunschwarze Verbindung, welche 58.1% C und 2.5% H, sowie eine Spur Chlor enthält. Während diese Zahlen von den von Schützenberger und Bourgeois für eine in entsprechender Weise dargestellte Substanz ermittelten Werte abweichen, stimmen die von dem Verf. bei der Analyse der durch Titrieren dieser Substanz nach den Angaben der genannten Forscher dargestellten Nitrographitoinsäure erhaltenen Zahlen (51.7% C, 2.0% H, 2.5% N) besser mit den Angaben von Schützenberger und Bourgeois überein. *Heusler.*

Phosphorbestimmung mit der Schleudermaschine, von H. v. Jüptner. (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1895] **43**, 203.)

Über den agrikulturchemischen Wert des Aluminiumphosphates vom Grand-Connétable, von M. Audouard. (*Compt. rend.* **120**, 337.)

Über den agrikulturchemischen Wert des Aluminiumphosphates, von Arm. Gautier. (*Compt. rend.* 120, 356.)

Tellur im Werkblei und sein Verhalten beim Entsilbern, von Ferdinand Heberlein und Cuno Heberlein. (*Berg-Hüttenm. Ztg.* [1895], 41—44.)

Wenn man tellurhaltiges Werkblei mittels Zink entsilbert, so geht das Tellur fast genau quantitativ in den Zinkreichschaum über. Wird letzterer destilliert, so hinterbleibt die Hauptmenge des Tellurs in dem zurückbleibenden Blei, während sich im Destillat u. a. rotes Tellurzink vorfindet. Wird dieses

tellurhaltige Reichblei abgetrieben, so resultiert ein Tellur (und Kupfer) haltiges Silber, welches indes durch nochmaliges Abtreiben mit raffiniertem Blei von seinem Tellurgehalt befreit werden kann. Zum Nachweis des Tellurs in den erwähnten Hüttenprodukten erhitzten die Verf. eine Probe des betreffenden Produktes mit Zink und Natronlauge, wobei sich in bekannter Weise Tellur-Natrium bildet. *Heusler.*

PEIPER's Kohlenstoffbestimmung im Eisen durch Zeichnungsverfahren. (*Stahl und Eisen* [1895], 199.)

Über den Sauerstoffgehalt des Flufseisens, von A. LEDEBUR. (*Stahl und Eisen* [1895], 376.)

Der Verf. zeigt, dafs man durch Verflüchtigung des Eisens im Chlorstrom das in der Überschrift gesteckte Ziel nicht erreicht. *Heusler.*

Ein neuer Kohlenstoffbestimmungsapparat, von F. WÜST. (*Stahl und Eisen* [1895], 389.)

Der Apparat zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes im Stahl nach der Chromschwefelsäuremethode unterscheidet sich von den zur Zeit üblichen Apparaten dadurch, dafs alle Schlauchverbindungen an dem Kühlerhals und nicht an dem Kolben angebracht sind. Die Beschickung des letzteren kann daher erfolgen, ohne dafs irgend welche Schlauchverbindungen gelöst werden. *Heusler.*

Über den Einflufs eines Aluminiumzusatzes zu Reheisen auf dessen Kohlenstoffgehalt, von T. W. HOGG. (*Stahl und Eisen* [1895], 407.)

Krystallisierte Martinschlacke, von A. HARPF. (*Östr. Zeitschr. Berg-Hüttenw.* [1895] **43**, 75.)

Der Verf. beschreibt künstlichen Fayalit, bestehend aus einem isomorphen Gemenge von kieselsaurem Eisenoxydul mit wenig kieselsaurem Mangan, Calcium, Magnesium und Aluminium. Die Krystalle sind durch Einwirkung von saurer Martinschlacke auf Chamotte entstanden. *Heusler.*

Zur Bestimmung des Calcium- und Magnesiumkarbonates in Erden, von R. MAUZELIUS und A. VESTERBERG. (*Jahresber. des Landwirtschaftl. Instituts zu Ultuna* [Schweden] [1894], 62—71.)

Es wird erwiesen, dafs die gewöhnlichen Methoden zur Bestimmung des Kalkes und der Magnesia in Erden nicht hinreichen, um die Frage nach dem Gehalt an Karbonaten der genannten Metalle zu beantworten. Beim Behandeln der Erde mit konz. Salzsäure wird 0.42—6.45% mehr Kalk und 0.10—2.36% mehr Magnesia aufgelöst, als bei verdünnter Säure, was von einer teilweisen Zersetzung der Silikate herrührt. Aber auch bei Verwendung von einprozentiger Salzsäure wird mehr Kalk und Magnesia gelöst, als es dem Karbonatgehalt entspricht. Zur Beurteilung der Menge von Karbonaten ist also eine genaue Bestimmung der Kohlensäure unbedingt nötig. Eine indirekte Bestimmung (Gewichtsverlust eines Zersetzungsapparates) ist nicht befriedigend. Verf. haben aus gewöhnlichen Laboratoriumsgeräten einen bequemen Apparat zusammengestellt, wodurch eine genaue Bestimmung in einer Stunde ausgeführt wird. Die Kohlensäure wird in einem gewogenen Kaliapparat absorbiert und somit direkt bestimmt. *Palmaer.*

Bücherschau.

Anleitung zur mikrochemischen Analyse, von H. BEHRENS. Hamburg und Leipzig, Verlag von LEOPOLD VOSS. 1895. Mit 92 Figuren im Text. 224 Seiten.

Es liegt in diesem Buche eine deutsche Bearbeitung des Stoffes vor, dessen englische und französische Ausgabe allgemeinen Beifall gefunden haben. Im ersten Teil wird neben einer übersichtlichen Beschreibung der Art und Weise der Anwendung der Mikrochemie und der dazu notwendigen Apparate eine kritische Zusammenstellung derjenigen Reaktionen der einzelnen Elemente gegeben, welche von dem Verfasser in langjährigen Untersuchungen als die charakteristischsten und zuverlässigsten erprobt worden sind. Eine große Anzahl von Abbildungen der mikroskopischen Krystallisationen erleichtern das Verständnis dieses Teiles und geben für das praktische Arbeiten wertvolle Beihilfe. Den Schlufs desselben bildet eine tabellarische Übersicht über die wichtigsten Reaktionen der einzelnen Elemente mit Angabe der Grenzwerte ihrer Nachweisbarkeit. Im zweiten Teile werden die wichtigsten Anwendungen der vorgeführten Methoden in systematischer Weise gegeben, von welchen die Wasseruntersuchungen, die Untersuchung von Erzen und Legierungen und dann die in letzter Zeit namentlich in so vielfacher Richtung ausgebildete mikrochemische Untersuchung von Gesteinen von Wichtigkeit sind. Die Methoden der Trennung und der Aufsuchung einzelner Elemente bilden eine wertvolle Ergänzung zu den Reaktionen, welche im ersten Teile dargelegt wurden.

Weinschenk.

Einführung in die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften. Kurzgefafstes Lehrbuch der Differential- und Integralrechnung mit besonderer Berücksichtigung der Chemie, von W. NERNST und A. SCHÖNFLIES. München und Leipzig, 1895. Dr. E. WOLFF. gr. 8°. geh. M. 8.60.

Wohl selten habe ich das Erscheinen eines Buches mit so grofser Freude begrüfst, wie das des vorliegenden. In knapper und übersichtlicher Form werden in demselben die für naturwissenschaftliche Rechnungen wichtigsten Kapitel der Infinitesimalrechnung zusammengestellt, und indem gleichzeitig Anwendungen der abgeleiteten mathematischen Lehrsätze auf naturwissenschaftliche Probleme gegeben sind, das Verständnis sowohl der mathematischen Deduktionen, wie der rechnerischen Behandlung solcher Probleme ungemein erleichtert. Alle diejenigen, welche nicht speziell mathematisch ausgebildet sind, aber doch die neueren Errungenschaften, welche die mathematische Behandlungsweise der Chemie gezeitigt hat, nicht entbehren wollen, haben gewifs längst das dringende Bedürfnis empfunden, ein Buch zu besitzen, in welchem sie das wichtigste er-

fahren, ohne den Ballast solcher mathematischen Ableitungen mitnehmen zu müssen, deren Wert — wenn er auch nicht immer blofs in dem Selbstzweck für weitere mathematische Deduktionen liegt — doch zunächst dem Neuling nicht übersehbar ist. Das vorliegende Buch leitet uns aber in prägnanter Weise durch die Elemente der analytischen Geometrie, in die Denkweise und Methodik der Differential- und Integralrechnung hinüber. Niemals verlieren wir dieses unser Ziel aus den Augen: dafs es sich um die Eröffnung des tieferen Verständnisses naturwissenschaftlicher Probleme handelt.

Unsere Autoren machen uns aber auch genügend erschöpfend mit allen jenen mathematischen Kenntnissen vertraut, welche für den angegebenen Zweck zunächst wichtig sind. Ich führe die zwölf Kapitel, in welche das Buch zerfällt, an: Kap. 1. Die Elemente der analytischen Geometrie. Kap. 2. Die Grundbegriffe der Differentialrechnung. Kap. 3. Differentiation der einfachen Funktionen. Kap. 4. Die Integralrechnung. Kap. 5. Anwendungen der Integralrechnung. Kap. 6. Bestimmte Integrale. Kap. 7. Die höheren Differentialquotienten und die Funktionen mehrerer Variabeln. Kap. 8. Unendliche Reihen und TAYLOR'schen Satz. Kap. 9. Theorie der Maxima und Minima. Kap. 10. Auflösung numerischer Gleichungen. Kap. 11. Differentiation und Integration empirisch festgestellter Funktionen. Kap. 12. Beispiele aus der Mechanik und Thermodynamik.

Wie somit dieses Buch alles das enthält, „was wir brauchen", scheint mir einer weiteren Hervorhebung nicht zu bedürfen, trotzdem möchte ich behaupten, dafs die mathematische Schärfe der Deduktionen bei der kurzen und auf den Zweck gerichteten Darstellungsweise, doch nicht gelitten hat, — der wissenschaftliche Name der beiden Autoren bürgt dem Nichtfachmann hierfür. Ich für mein Teil erinnere mich z. B. nicht in irgend einem andern Buch, welches in die Infinitesimalrechnung einführen soll, die Erklärung des Differentialbegriffes in gleich fafslicher Form, wie hier ausgedrückt, gelesen zu haben.

An einigen Stellen würden eingestreute Zahlenbeispiele recht angenehm sein; insbesondere Kap. 2 § 5, S. 50, wo der Differentialquotient zuerst entwickelt wird.

Wenn ich jetzt die rein mathematische Seite des Buches hervorhob, so möchte ich nicht unterlassen, die allgemein naturwissenschaftliche ebenfalls besonders zu kennzeichnen. In dieser Hinsicht möchte ich die Abschnitte erwähnen: (Kap. 2 § 1.) Die Prinzipien der höheren Mathematik und die naturwissenschaftliche Vorstellungsart. (Kap. 2 § 6.) Die physikalische Bedeutung des Differentialquotienten. (Kap. 3 § 14.) Stetigkeit und Unstetigkeit. (Kap. 4 § 1.) Die Aufgabe der Integralrechnung. (Kap. 4 § 4.) Die geometrische und physikalische Bedeutung der Integrationskonstanten. (Kap. 7 § 3.) Physikalische Bedeutung der zweiten Ableitung. (Kap. 8 § 14.) Rechnen mit kleinen Gröfsen u. a. m.

Eine Sammlung von trefflichen und geschickt gewählten Übungsaufgaben bildet den Schlufs des Werkes. Es ist anzuempfehlen, von diesen Gebrauch zu machen und sie durchzurechnen. Ein Anhang enthält eine ausführliche Formelsammlung. Diese bezieht sich nicht nur auf die in dem Werke abgeleiteten Formeln, sondern es finden sich auch die Gesetze der Potenzen und Wurzeln, die Logarithmen, die trigonometrischen Formeln, die Reihen- und

Summenformeln, die Permutationen, die Auflösung der quadratischen Gleichung und der Gleichung ersten Grades mit zwei Unbekannten, die Formeln für Flächen und Körper, die Näherungsregeln für das Rechnen mit kleinen Gröfsen angeführt. Stellenweise sind die Formeln kurz erläutert, sehr hübsch und einheitlich ist die Definition und Ableitung der Logarithmen gelungen.

Das Buch zeichnet sich durch vorzüglichen Druck aus, die zahlreichen im Text befindlichen Figuren (61) sind sauber und klar ausgeführt. Bei Fig. 1 (S. 2) würde vielleicht an der Ordinate das Zeichen *v*, und an der Abscisse das Zeichen *p* nicht unangebracht erscheinen. Die Verlagsbuchhandlung hat offenbar keine Mühe gescheut, das treffliche Werk in ein gediegenes Gewand zu kleiden. Hierbei ist der Preis niedrig und für jeden Interessenten gering.

Wenn hiernach im allgemeinen das Werk allen empfohlen werden mufs, denen der Fortschritt der Naturwissenschaft überhaupt am Herzen liegt, oder allen denen, die sich in denselben hineinfinden wollen oder sollten, so dem Biologen, dem Physiologen, dem denkenden Techniker, dem Statistiker und Soziologen — dem jungen Physiker —, auch dem jungen Mathematiker, der sich in dem Bedürfnis nach der Lebendigkeit der angeschauten Natur über die Bedeutung seiner Wissenschaft orientieren will, so besitzt dieses Buch im besonderen für den Chemiker sicherlich eine aktuelle Bedeutung. Der ungeheure Umschwung, der sich durch die mathematische Behandlung der Chemie in unseren Tagen unaufhaltsam vollzieht, erinnert gewiss alle, denen die Geschichte unserer Wissenschaft nahe steht und die sich deren grofse Epochen deutlich vergegenwärtigt haben an die uns vorangegangene dritte Generation, welche vor 100 Jahren unter der Führung Lavoisiers ebenfalls einen umwälzenden Umschwung vollzog. Diesmal nehmen wir aber in Deutschland einen etwas initiativeren Anteil daran, und alle, welche ihn mitmachen wollen, können die Grundlagen hierzu aus dem vorliegenden Buche wirklich erlernen. In unmittelbarem Zusammenhange mit den abgeleiteten und hierzu notwendigen Begriffen und Rechnungsarten werden die modernen Errungenschaften der Chemie geboten. Auch hier genügt die Anführung der folgenden Beispiele, die aus der Fülle der vorhandenen herausgegriffen sind. (Kap. 1 § 16.) Die Gleichung von van der Waals. (Kap. 1 § 17.) Die Gleichung der Dissoziationstherme. (Kap. 4 § 1.) Das Guldberg-Waage'sche Gesetz (am Beispiel der Zuckerinversion). (Kap. 5 § 7.) Arbeitsleistung bei isothermer Ausdehnung eines sich dissoziierenden Gases. (Kap. 5 § 8.) Berechnung des Reaktionsverlaufes vollständig verlaufender Reaktionen. (Kap. 5 § 9.) Verlauf unvollständiger Reaktionen. (Kap. 9 § 7.) Fehlerrechnung gezeigt an der Berechnung des Atomgewichts von Natrium. (Kap. 10 § 5.) Behandlung transzendenter Gleichungen, gezeigt an einem Beispiel aus der Theorie der galvanischen Stromerzeugung. (Kap. 12 § 4.) Veränderung von Reaktionswärmen mit der Temperatur. (Kap. 12 § 5.) Verdünnungswärme der Schwefelsäure.

Möchte das Buch eine recht grofse Verbreitung finden, sein Inhalt kennzeichnet sich, um es selbst wieder sprechen zu lassen (S. 40) durch den Satz: „Da alles, was ein und denselben Naturprozefs betrifft, durch ein einziges einheitliches Gesetz unter sich verbunden ist, so mufs der Gesamtverlauf des Prozesses, und das, was sich in seinen einzelnen Phasen abspielt, in einer kausalen Verbindung mit einander stehen. Das eine ist durch das andere bedingt. Hier ist die Stelle, wo die mathematische Behandlung der Naturwissenschaften mit

Erfolg einsetzt. Kennt man nämlich den Gesamtverlauf des Prozesses, so kann man durch blofse Rechnung die Frage nach seinen momentanen Zuständen und Eigenschaften beantworten, ebenso kann man umgekehrt das Gesamtgesetz durch Rechnung ableiten, wenn die Gesetzmäfsigkeit des Geschehens für jeden Augenblick bekannt ist." *Richard Lorenz.*

Roseoe-Schorlemmer's Lehrbuch der anorganischen Chemie. von Sir Henry E. Roseoe und Alexander Classen. Dritte Auflage. 1. Band. 2. Abteilung. Braunschweig 1895. Fr. Vieweg & Sohn. gr. 8°. 11 Mk.

Die vorliegende Abteilung enthält den Schlufs der Chemie des Phosphors, dann folgen die Elemente Arsen, Antimon, Wismut, Vanadin, Tantal, Niob, Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium, Thorium, Bor; das Ende des Bandes bildet ein kurzer Abrifs der Krystallographie, der von K. Bauchbauer gänzlich neu bearbeitet und mit neuen Abbildungen versehen ist. Das Buch ist ein rein beschreibendes geblieben und hält in dem jetzigen Umfang die Mitte zwischen einem gröfseren Lehrbuch und einem kleinen Handbuch zur allerersten Orientierung. Die Kapitel Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium, Thorium kann ich am besten beurteilen, da mir die Litteratur über dieselben infolge meiner Bearbeitung des gleichen Materials in „Dammer's *Handbuch der anorganischen Chemie*" noch recht lebhaft im Gedächtnis ist. Ich mufs freudig anerkennen, dafs die neuere Litteratur und die Sichtung der alten, welche durch die ausführliche Durcharbeitung des umfangreichen Stoffes nunmehr allgemein zugänglich geworden ist, überall auch hier berücksichtigt wurde. Für die von Cl. Winkler dargestellte Verbindung Ti_3HO_4 wird S. 821 der Ausdruck „Titanoxydhydrid" angewandt. Ich habe denselben (Dammer's *Handbuch* II, [1] 516) als provisorischen Namen für diejenigen „Siliciumoxydhydrate" vorgeschlagen, welche H an Si gebunden enthalten und deren Konstitution noch nicht bekannt ist, und wandte ihn dann S. 570 bei „Titanoxydhydrid" ebenfalls an. Ich freue mich, dafs er Anklang findet. Leider ist aber hier in dem vorliegenden Buche (S. 821) bei dem Citat der Arbeit von Cl. Winkler ein Druckfehler, statt B. 23, 266 soll es heifsen B. 23, 2661. Denselben Druckfehler bitte ich auch in Dammer's *Handbuch* II, 570, Zeile 5 von unten, zu korrigieren.

Druck und Ausstattung des Werkes sind sehr gut. Die zahlreichen Abbildungen sind schön ausgeführt und gut ausgewählt. *Richard Lorenz.*

Grundzüge der Chemie, von D. Mendelejeff. Sechste russische Auflage. Petersburg 1895.

Im Jahre 1889 veröffentlichte der Verf. die fünfte russische Auflage seines Werkes und versprach seinen Lesern, von Zeit zu Zeit ein Supplement herauszugeben, um das Buch über die neueren Entdeckungen auf dem Laufenden zu erhalten. Statt dessen war die fünfte Auflage sehr rasch vergriffen und deshalb die Herausgabe einer neuen nötig geworden. Der Plan des Werkes ist der gleiche wie in der fünften, den deutschen Chemikern durch die Übersetzung von Jawein und Tillot wohlbekannten Auflage: Alles, was in den letzten Jahren durch neue Forschungen bekannt wurde, ist sorgfältig nachgetragen und, wo nötig, kritisch beleuchtet.

Der Autor benützt die Beschreibung einiger, besonders gasförmiger Metalloïde und ihrer Verbindungen, um den Leser mit den allgemeinen, funda-

mentalen Prinzipien der Chemie bekannt zu machen, und nachdem er von der Atom- und Molekulartheorie nach den Ideen Dalton's und Avogadro's gesprochen hat, geht er dann über, von den Alkalimetallen, dem Äquivalentgesetz und der spez. Wärme der Elemente zu sprechen. Dann beschreibt er die alkalischen Erdmetalle und ihre Verbindungen, was ihm Gelegenheit giebt, die Lehren vom Isomorphismus, den Verbindungsformen und der Periodizität zu behandeln. Hier beginnt der eigentliche spezielle Teil des Buches, die Beschreibung aller anderen Elemente, nach den Gruppen des periodischen Systemes geordnet. Er verzichtet also auf die alte Unterscheidung von Metallen und Metalloiden, gruppiert die Elemente nach ihrer natürlichen Verwandtschaft und giebt deren Beschreibung in so wissenschaftlicher und eigenartiger Weise, daſs ihr Studium für den Anfänger als Einführung in die Wissenschaft von gröſstem Nutzen sein wird, und daſs jene, welche schon tiefer in die Wissenschaft eingedrungen sind, das Vergnügen haben werden, bekanntes unter des Verfassers Leitung unter einem neuen Gesichtspunkt betrachten zu lernen.

Und das ist nicht der einzige Vorzug, der das Werk Mendelejeff's von den anderen unterscheidet. Es ist vor allem das groſse Gewicht, das von den ersten Auflagen an, auf die Beziehungen zwischen Physik und Chemie gelegt ist — Beziehungen, die jetzt, nach 25 Jahren, so innig geworden sind, daſs man die beiden Wissenschaften als eine einzige betrachten kann, besonders mit Rücksicht auf ihre Vereinigung zu jenem wichtigsten Zweig der Chemie, den wir als physikalische Chemie bezeichnen. In der That verweilte Mendelejeff, in der richtigen Erkenntnis, wie wichtig unter diesem Gesichtspunkt das Studium der Lösungen sei, von allem Anfang an mit besonderer Vorliebe bei diesem Gegenstand und behandelte ihn mit einer Ausführlichkeit, die für die Bücher jener Zeit ganz ungewöhnlich genannt werden muſs; als ob er vorausgesehen hätte, daſs dieses Studium in der Zukunft eine neue Ära für die Chemie ins Leben rufen würde. Er hat, indem er seine eigenen und fremde Arbeiten interpretierte, die Lösungen immer betrachtet als homogene Systeme, resultierend aus labilen, dissoziierbaren Verbindungen des Lösungsmittels mit der gelösten Substanz. Auch in der gegenwärtigen Auflage seines Buches spricht Verf. nur unter diesem Gesichtspunkt von den Lösungen und verzichtet darauf, auf die Theorie der elektrolytischen Dissoziation näher einzugehen. Er verkennt nicht das groſse Interesse, das jene Arbeiten beanspruchen können, welche ihren Anfang und ihre Entwickelung bedingten, glaubt jedoch, daſs sie zu den speziellen Gebieten der physikalischen Chemie gehöre, und daſs viele und schwere Einwände gegen sie erhoben werden, auf die er kurz hinweist (S. 62). Der unparteiische Leser wird bei Lektüre dieses Kapitels nicht verkennen können, daſs die chemische Theorie der Lösungen mit auffallender Rücksicht, die sog. physikalische Theorie der Lösungen dagegen mit auffallender Strenge behandelt ist, und er wird diese einer, wenn man so sagen darf, väterlichen Vorliebe zuschreiben, die in den Augen des Verf. die Vorzüge der einen gröſser erscheinen läſst, die Nachteile der anderen dagegen zu sehr hervorhebt: Und doch hat diese letztere, so unvollkommen sie auch noch ist, Zusammenhang in eine Menge von Thatsachen gebracht, zwischen denen eine Verbindung voraussehen zu wollen, Kühnheit gewesen wäre; sie hat einer Masse neuer Ideen das Leben gegeben, die fruchtbar waren an glänzenden Entdeckungen.

Wie dem auch sei, so viel steht fest, dafs in den letzten 50 Jahren kein Werk über anorganische Chemie erschienen ist, das so deutlich den Stempel der Originalität trug, das so wenig die Nachahmung seiner Vorläufer zu erkennen gab und das zugleich mit solcher Mäfsigung, solcher Rücksichtnahme auf wissenschaftliche Traditionen geschrieben wäre; weil eben vor ihm kein Autor es unternahm, ein Werk zu schreiben nach einer neuen Richtschnur, die ihm selbst gehörte, wie sehr sie auch im Widerspruch stehe mit dem, was die Geschichte der Chemie als ihren gesichersten, ja klassischen Besitz bezeichne — eine Richtschnur, die es ihm möglich machte, der Anordnung des Stoffes eine wunderbare organische Einheit zu geben.

Es steht zu hoffen, dafs jetzt, wo dieses Buch ins Deutsche und Französische übersetzt ist, dasselbe weitere Verbreitung unter den jungen Chemikern findet, als es bisher aus verschiedenen Gründen gefunden hat, und dafs dies der Mineralchemie, der Mendelejeff mit seiner Hilfe neue und weite Ausblicke eröffnet hat, von gröfstem Nutzen sein wird.

A. Piccini. (Übersetzt von Sertorius.)

Handbuch der chemischen Technologie. Unter Mitwirkung von Direktor Th. Beckert, Dr. Bender, Dr. Benedict, Dr. Börnstein, Dr. Brand, Dr. Buntrock, Dr. Hecht, Dr. v. Helmolt, Dr. Jurisch, Dr. Lange, Prof. Dr. Prausnitz herausgegeben von Dr. O. Dammer. 5 Bände. 1. Band. Stuttgart 1895. Verlag von Ferdinand Enke. gr. 8°. geh. 24 Mark.

Der sehr bewährte und allseitig bekannte Redakteur des „Handbuches der anorganischen Chemie“, das sich so rasch in der wissenschaftlichen Welt und allen interessierten Kreisen Eingang verschaffte, hat es unternommen, sich nunmehr an die Spitze eines Werkes zu stellen, welches für die chemische Technologie ähnliches leisten soll, wie das eben erwähnte für die anorganische Chemie. Das *Handbuch der chemischen Technologie* ist auf 5 Bände berechnet, von denen Band 1 besonders die chemische Grofsindustrie behandeln soll, Band 2 wesentlich die Metallurgie, Band 3 das landwirtschaftliche Gewerbe, Band 4 die Färberei und Farbindustrie, Band 5 die hygienischen Verhältnisse der in den vorangegangen Bänden besprochenen Industriezweige.

Der vorliegende Band 1, dessen Besprechung sich in dieser Zeitschrift infolge des Redaktionswechsels verzögert hat, läfst erkennen, dafs das grofse Unternehmen „ein neues gröfseres Werk über chemische Technologie von immerhin noch mäfsigem Umfange für den Studierenden, der in einzelne Gebiete der Technik tiefer eindringen will, sowie für den Praktiker, welcher sich auf seinem engeren und auf verwandten Gebieten näher orientieren und über einzelne Punkte nachlesen will“, zu schreiben in glänzender Weise gelingen wird.

In dem Prospekte wird in Aussicht gestellt, dafs das Werk die technischen Operationen und Apparate unter Benutzung zahlreicher einfacher, aber instruktiver, sorgfältig ausgewählter Abbildungen besprochen wird. Jedem Kapitel sollen nach Bedarf mehr oder minder ausführliche geschichtliche Notizen über die Entwickelung der einzelnen Industriezweige vorausgeschickt werden. Dann werden die Rohstoffe, ihr Vorkommen und ihre Beschaffenheit besprochen und in besonderen Kapiteln die Eigenschaften der fertigen Produkte, deren Prüfung

und Verwendung. Es mufs mit Vergnügen anerkannt werden, dafs die so in Aussicht gestellte Fülle von Material in dem vorliegenden 1. Bande in der That vorhanden ist und die notwendige Übersichtlichkeit der Form gefunden hat. Die einzelnen Kapitel sind mit ausgezeichneter Klarheit disponiert, ein umfassendes Material von Einzeldaten ist leicht zugänglich und handlich gemacht worden. Es werden in diesem Bande behandelt: Sauerstoff, Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Wasserstoff, Wasser, Eis, Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Chlorkohlenstoff und Chlorschwefel, Schweflige Säure, Schwefligsaure Salze, Unterschwefligsaure Salze, Hydroschweflige Säure, Schwefelsäure, Salz, Chlorkalium und die Stafsfurter Industrie, Salpeter, Salpetersäure, Stickstoffoxydul, Natriumsulfat, Soda, Natrium, Salzsäure, Chlor, Chlorkalk, Chlorsaures Kali, Kaliumsulfat, Pottasche, Ammoniak und Ammoniaksalze, Jod, Fluorwasserstoffsäure und Fluorverbindungen, Kohlensäure, Cyanverbindungen, Rhodansalze, Bor und seine Verbindungen, Phosphor, Zündmittel, Baryum, Strontium und Magnesium, Thonerde und Thonerdeverbindungen, Ultramarin, Metallpräparate, Kalk und Kalkbrennen, Mörtel, Wasser- oder hydraulische Mörtel-Cemente, Glas, Thonwaren, Asbest, Graphit, Carborundum. Den Schlufs des Bandes bildet eine synchronistische Zusammenstellung der wichtigsten technologische Journale, welche in übersichtlicher Weise den Gebrauch der technologischen Litteratur erleichtert.

Reichhaltige Tabellen ergänzen überall die Einzelangaben in vorteilhaftester Weise, die beigegebenen Figuren sind sauber und schön ausgeführt, der Druck ist ausgezeichnet, die Verlagsbuchhandlung hat anscheinend Mühe und Kosten nicht gescheut, das Werk in vornehmer Weise auszustatten.

Besonders hervorgehoben zu werden verdient, dafs der Chemismus der technischen Prozesse überall in detaillierter Weise berücksichtigt und besprochen worden ist.

Dem Werke ist die weiteste Verbreitung in den Kreisen der wissenschaftlichen und technischen Fachgenossen zu wünschen. *Richard Lorenz.*

Sachregister.

R=Referat.

S.

T.

U.

V.

W.

Y.

Z.

Autorenregister.

R = Referat, B = Bücherbesprechung.

mentalen Prinzipien der Chemie bekannt zu machen; und nachdem er von der Atom- und Molekulartheorie nach den Ideen DALTON's und AVOGADRO's gesprochen hat, geht er dazu über, von den Alkalimetallen, dem Äquivalenzgesetz und der spez. Wärme der Elemente zu sprechen. Dann beschreibt er die alkalischen Erdmetalle und ihre Verbindungen, was ihm Gelegenheit giebt, die Lehren vom Isomorphismus, den Verbindungsformen und der Periodizität zu behandeln. Hier beginnt der eigentliche spezielle Teil des Buches, die Beschreibung aller anderen Elemente, nach den Gruppen des periodischen Systemes geordnet. Er verzichtet also auf die alte Unterscheidung von Metallen und Metalloïden, gruppiert die Elemente nach ihrer natürlichen Verwandtschaft und giebt deren Beschreibung in so wissenschaftlicher und origineller Weise, dafs ihr Studium für den Anfänger als Einführung in die Wissenschaft von gröfstem Nutzen sein wird, und dafs jene, welche schon tiefer in die Wissenschaft eingedrungen sind, das Vergnügen haben werden, bekanntes unter des Verfassers Leitung unter einem neuen Gesichtspunkt betrachten zu lernen.

Und das ist nicht der einzige Vorzug, der das Werk MENDELEJEFF's von den anderen unterscheidet. Es ist vor allem das grofse Gewicht, das, von den ersten Auflagen an, auf die Beziehungen zwischen Physik und Chemie gelegt ist — Beziehungen, die jetzt, nach 25 Jahren, so intim geworden sind, dafs man die beiden Wissenschaften als eine einzige betrachten kann, besonders mit Rücksicht auf ihre Vereinigung zu jenem wichtigsten Zweig der Chemie, den wir als physikalische Chemie bezeichnen. In der That verweilte MENDELEJEFF, in der richtigen Erkenntnis, wie wichtig unter diesem Gesichtspunkt das Studium der Lösungen sei, von allem Anfang an mit besonderer Vorliebe bei diesem Gegenstand und behandelte ihn mit einer Ausführlichkeit, die für die Bücher jener Zeit ganz ungewöhnlich genannt werden mufs; als ob er vorausgesehen hätte, dafs dieses Studium in der Zukunft eine neue Ära für die Chemie ins Leben rufen würde. Er hat, indem er seine eigenen und fremde Arbeiten interpretierte, die Lösungen immer betrachtet als homogene Systeme, resultierend aus labilen, dissoziierbaren Verbindungen des Lösungsmittels mit der gelösten Substanz. Auch in der gegenwärtigen Auflage seines Buches spricht Verf. nur unter diesem Gesichtspunkt von den Lösungen und verzichtet darauf, auf die Theorie der elektrolytischen Dissoziation näher einzugehen. Er verkennt nicht das grofse Interesse, das jene Arbeiten beanspruchen können, welche ihren Anfang und ihre Entwickelung bedingten, glaubt jedoch, dafs sie zu den speziellen Gebieten der physikalischen Chemie gehöre, und dafs viele und schwere Einwände gegen sie erhoben werden, auf die er kurz hinweist (S. 62). Der unparteiische Leser wird bei Lektüre dieses Kapitels nicht verkennen können, dafs die chemische Theorie der Lösungen mit auffallender Rücksicht, die sog. physikalische Theorie der Lösungen dagegen mit auffallender Strenge behandelt ist, und er wird diese einer, wenn man so sagen darf, väterlichen Vorliebe zuschreiben, die in den Augen des Verf. die Vorzüge der einen gröfser erscheinen läfst, die Nachteile der anderen dagegen zu sehr hervorhebt: Und doch hat diese letztere, so unvollkommen sie auch noch ist, Zusammenhang in eine Menge von Thatsachen gebracht, zwischen denen eine Verbindung voraussehen zu wollen, Kühnheit gewesen wäre; sie hat einer Masse neuer Ideen das Leben gegeben, die fruchtbar waren an glänzenden Entdeckungen.

Wie dem auch sei, so viel steht fest, dafs in den letzten 50 Jahren kein Werk über anorganische Chemie erschienen ist, das so deutlich den Stempel der Originalität trug, das so wenig die Nachahmung seiner Vorläufer zu erkennen gab und das zugleich mit solcher Mäfsigung, solcher Rücksichtnahme auf wissenschaftliche Traditionen geschrieben wäre; weil eben vor ihm kein Autor es unternahm, ein Werk zu schreiben nach einer neuen Richtschnur, die ihm selbst gehörte, wie sehr sie auch im Widerspruch stehe mit dem, was die Geschichte der Chemie als ihren gesichersten, ja klassischen Besitz bezeichne — eine Richtschnur, die es ihm möglich machte, der Anordnung des Stoffes eine wunderbare organische Einheit zu geben.

Es steht zu hoffen, dafs jetzt, wo dieses Buch ins Deutsche und Französische übersetzt ist, dasselbe weitere Verbreitung unter den jungen Chemikern findet, als es bisher aus verschiedenen Gründen gefunden hat, und dafs dies der Mineralchemie, der MENDELEJEFF mit seiner Hilfe neue und weite Ausblicke eröffnet hat, von gröfstem Nutzen sein wird.

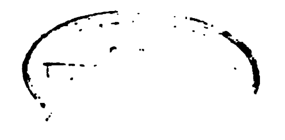
A. Piccini. (Übersetzt von SERTORIUS.)

Handbuch der chemischen Technologie. Unter Mitwirkung von Direktor TH. BECKERT, Dr. BENDER, Dr. BENEDICT, Dr. BÖRNSTEIN, Dr. BRAND, Dr. BUNTROCK, Dr. HECHT, Dr. v. HELMOLT, Dr. JURISCH, Dr. LANGE, Prof. Dr. PRAUSNITZ herausgegeben von Dr. O. DAMMER. 5 Bände. 1. Band. Stuttgart 1895. Verlag von FERDINAND ENKE. gr. 8°. geh. 24 Mark.

Der sehr bewährte und allseitig bekannte Redakteur des „Handbuches der anorganischen Chemie“, das sich so rasch in der wissenschaftlichen Welt und allen interessierten Kreisen Eingang verschaffte, hat es unternommen, sich nunmehr an die Spitze eines Werkes zu stellen, welches für die chemische Technologie ähnliches leisten soll, wie das eben erwähnte für die anorganische Chemie. Das *Handbuch der chemischen Technologie* ist auf 5 Bände berechnet, von denen Band 1 besonders die chemische Grofsindustrie behandeln soll, Band 2 wesentlich die Metallurgie, Band 3 das landwirtschaftliche Gewerbe, Band 4 die Färberei und Farbindustrie, Band 5 die hygienischen Verhältnisse der in den vorangegangen Bänden besprochenen Industriezweige.

Der vorliegende Band 1, dessen Besprechung sich in dieser Zeitschrift infolge des Redaktionswechsels verzögert hat, läfst erkennen, dafs das grofse Unternehmen „ein neues gröfseres Werk über chemische Technologie von immerhin noch mäfsigem Umfange für den Studierenden, der in einzelne Gebiete der Technik tiefer eindringen will, sowie für den Praktiker, welcher sich auf seinem engeren und auf verwandten Gebieten näher orientieren und über einzelne Punkte nachlesen will“, zu schreiben in glänzender Weise gelingen wird.

In dem Prospekte wird in Aussicht gestellt, dafs das Werk die technischen Operationen und Apparate unter Benutzung zahlreicher einfacher, aber instruktiver, sorgfältig ausgewählter Abbildungen besprochen wird. Jedem Kapitel sollen nach Bedarf mehr oder minder ausführliche geschichtliche Notizen über die Entwickelung der einzelnen Industriezweige vorausgeschickt werden. Dann werden die Rohstoffe, ihr Vorkommen und ihre Beschaffenheit besprochen und in besonderen Kapiteln die Eigenschaften der fertigen Produkte, deren Prüfung










U.C. BERKELEY LIBRARIES
C036236244


73987
QD1
Z37
V.10
UNIVERSITY OF CALIFORNIA LIBRARY